

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Departamento de Engenharia Mecânica

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**Influência da Introdução do Fósforo na Sinterização da
Liga Fe-7Ni Produzida via Moldagem de Pós por Injeção**

Severino Cesarino da Nóbrega Neto

Tese Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Florianópolis
Novembro de 2001**

BIOGRAFIA DO AUTOR

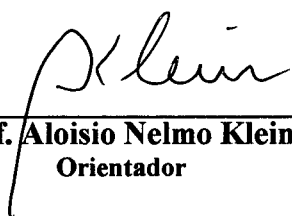
SEVERINO CESARINO DA NÓBREGA NETO é Engenheiro Mecânico, formado em 1990 pela Universidade Federal da Paraíba (Campus II – Campina Grande). Tem Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela UFPB (Campus II, 1992) e em Didática Aplicada a Educação Tecnológica pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio de Janeiro (1996). Fez Mestrado na UFPB (Campus II, 1995) em Engenharia Mecânica e é Professor do Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba desde 1992.

**INFLUÊNCIA DA INTRODUÇÃO DO FÓSFORO NA
SINTERIZAÇÃO DA LIGA Fe-7Ni PRODUZIDA VIA MOLDAGEM
DE PÓS POR INJEÇÃO**

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE:

DOUTOR EM ENGENHARIA


**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

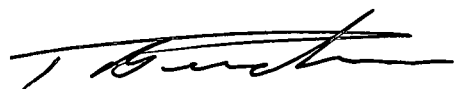

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Orientador


Prof. Paulo A. Pereira Wendhausen, Dr.
Co-orientador

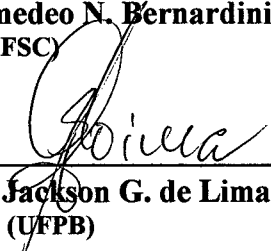

Profa. Ana Maria Maliska, Dr.
Coordenadora

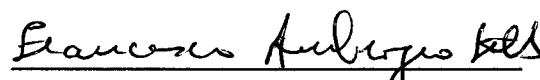
BANCA EXAMINADORA:


Profa. Ingeborg Kuhn A., Dr.
Presidente – (UFSC)


Prof. Pedro Amedeo N. Bernardini, Dr.
(UFSC)


Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.
(UFSC)


Prof. Severino Jackson G. de Lima, Dr.
(UFPB)


Prof. Francisco Ambrózio Filho, Dr.
(IPEN – SP)

DEDICATÓRIA

A Alexsandra.
Minha vitória, e minha vida, não teriam sentido sem a tua presença.

Aos meus pais, que sempre confiaram na minha pessoa.

Aos meus irmãos, pelo incentivo e confiança depositados em mim.

Ao meu tio José Farias Nóbrega (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A DEUS, razão de ser e existir.

Ao governo da República Federativa do Brasil que financiou integralmente esta pesquisa.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba, que na sua política de qualificação garantiu as condições necessárias para a realização deste trabalho.

A todos que fazem a Coordenação de Mecânica do CEFET-PB.

A Escola Técnica Federal de Santa Catarina pela colaboração institucional.

A Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC.

Ao Professor Aloísio Nelmo Klein pela orientação e proposição do tema.

Ao Professor Paulo Antonio Pereira Wendhausen pela inestimável colaboração e dedicação.

Aos Professores da UFSC Marcio Fredel, Ingenborg Kuhn e Pedro Bernardini pelas diversas sugestões apresentadas.

Aos Professores Francisco Ambrozio (USP-IPEN) e Severino Jackson (UFPB) pelas contribuições tão relevantes para o engrandecimento deste trabalho.

A Lupatech S. A., divisão Steelinject, na pessoa do seu Gerente de produção Waldyr Ristow, que tanto ajudou na realização da parte prática desta pesquisa.

A EMBRACO, pela realização de parte dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

As secretárias Rosângela, Eliane, Renata, Aline e Tatiana, sempre tão prestativas e atenciosas.

Aos técnicos Edvaldo e Milton do Labtermo e Paulo Bodnar do Labmat.

Ao Senhor Volnei, responsável pela limpeza do nosso laboratório.

Ao amigo Juscelino Farias e família, pelos inestimáveis momentos vivenciados como uma verdadeira família durante o período em que convivemos.

A amiga Lisiane Navarro e família, sempre presente em todos os momentos.

Aos companheiros de trabalho, Luis Mauricio, Jairo Escobar, Júnior Justino, Claudia Lira, Suzy Pascoali, Carlos Collares, Henrique Pavanati, Eduardo Reimbrecht, Eije Harima, Luciana Maccarini, Armando Sarmiento, Eduardo Furukawa, Marilena Folgueras, Sandro Martins, Merlin Cristina, Luciano Mendes, Elidio Angioletto, Cristina Doneda, Carlos Queiroz, Rodrigo Perito, Davi Fusão, Jorge Magner e Fábio José.

Ao amigo Rubens Maribondo, que foi uma das pessoas que mais ajudou para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica, José Carlos Boareto, Luiz Henrique, Cristiano Binder, Marcelo Milan, Alessandro Foyth, Victor Canever, Marcelo Nogoseke, Priscila Klauss, Alan Bonetti, Diego Steffan, Hugo Calefi, Ricardo Machado, Ligia, Kleber, Carlos Bohmer, Alexandre Galiotto, André, Gisele Hammes, Álvaro e Pablo Steffan.

Ao bolsista Orley Milages Ferri, pessoa extremamente responsável e dedicada, companheiro de todas as horas.

A todos que fazem o Labmat.

Em especial, a minha querida esposa Alessandra, que sempre esteve ao meu lado em todas as horas.

Sintam-se, todos, indistintamente, agradecidos de coração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	08
LISTA DE TABELAS	11
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. O PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO	19
2.1. Pós Empregados no Processo	21
2.2. Sistema Ligante	23
2.3. Mistura	23
2.4. Moldagem	25
2.5. Remoção do Ligante	25
2.6. Sinterização	27
2.7. Campo de Aplicação da Moldagem de Pós por Injeção	27
3. SINTERIZAÇÃO	30
3.1. Estágios de Sinterização	31
3.2. Mecanismos de Transporte de Matéria	33
3.3. Efeitos da Sinterização nas Propriedades	38
3.4. Sinterização de Misturas de Pós	40
3.5. Técnicas Empregadas para Aumentar a Taxa de Densificação	41
4. OS SISTEMAS Fe-Ni, Fe-P E Fe-Ni-P	47
4.1. O Sistema Fe-Ni	47
4.2. O Sistema Fe-P	57
4.3. O Sistema Fe-Ni-P	61
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
5.1. Produção dos Componentes	64
5.1.1. Especificação da Matéria-Prima e do Carregamento Sólido	64
5.1.2. Preparação das Misturas	67
5.1.3. Moldagem dos Componentes	69
5.1.4. Remoção do Ligante	70
5.1.5. Sinterização dos Componentes	73
5.2. Caracterização dos Componentes Produzidos	74
5.2.1. Dilatometria	74
5.2.2. Análise Térmica Diferencial	74
5.2.3. Densidade	75
5.2.4. Retração Dimensional	75
5.2.5. Porosidade Residual, Formato e Tamanho Médio dos Poros	75
5.2.6. Microestrutura	76
5.2.7. Análise da Composição Química	76

5.2.8. Difração de Raios-X	76
5.2.9. Dureza Aparente e Microdureza	77
5.2.10. Resistência a Tração	77
5.2.11. Análise do Carbono Residual	77
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1. Avaliação da Viscosidade da Massa	78
6.2. Moldagem dos Componentes	79
6.3. Remoção Química do Ligante	80
6.4. Remoção Térmica sob Fluxo de Hidrogênio	80
6.4.1. Evolução da Sinterização Através da Dilatometria	83
6.4.2. Sinterização das Amostras	84
6.4.3. Análise do Carbono Residual nos Componentes Sinterizados	86
6.4.4. Avaliação da Homogeneização Através da Difração de Raios-X	87
6.4.5. Análise da Retração Dimensional	90
6.4.6. Análise da Densidade	92
6.4.7. Análise da Porosidade, Tamanho Médio e Fator de Forma dos Poros Residuais	93
6.4.8. Análise da Microestrutura	99
6.4.9. Resistência a Tração	105
6.4.10. Dureza Aparente	108
6.4.11. Evolução da Sinterização com o Tempo de Patamar Isotérmico	109
6.5. Discussões	112
6.6. Remoção Térmica por Oxidação	117
6.6.1. Evolução da Sinterização Através da Dilatometria	118
6.6.2. Sinterização das Amostras Oxidadas	119
6.6.3. Análise do Carbono Residual nos Componentes Sinterizados	120
6.6.4. Avaliação da Homogeneização Através da Difração de Raios-X	120
6.6.5. Análise da Retração Dimensional	122
6.6.6. Análise da Densidade	123
6.6.7. Análise da Porosidade, Tamanho Médio e Fator de Forma dos Poros Residuais	124
6.6.8. Análise da Microestrutura	126
6.6.9. Resistência a Tração	128
6.6.10. Dureza Aparente	132
6.6.11. Evolução da Densidade com o Tempo de Patamar Isotérmico	133
6.7. Discussões	137
6.8. Sinterização em Escala Industrial	139
7. CONCLUSÕES	145
8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	147
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

LISTA DE FIGURAS

2.1	Fluxograma esquemático do processo de moldagem de pós por injeção	21
2.2	Condições de mistura existentes na prática	24
2.3	Etapas da remoção química do ligante	26
2.4	Componentes ortodônticos produzidos através da moldagem de pós por injeção	28
3.1	Modelo de 2 partículas	31
3.2	Estágios de sinterização	31
3.3	Densidade e crescimento de grão em função da temperatura de sinterização para liga Fe-2Ni fabricada de pós carbonila pelo processo de moldagem por injeção	32
3.4	Porosidade, tamanho do poro e tamanho de grão para o pó de ferro carbonila (7 μm) sinterizado em 870 °C	38
3.5	Módulo elástico e ductilidade em função da densidade relativa	39
3.6	Retração para o pó de ferro carbonila em 890 °C e em 910 °C depois de ultrapassar a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$	42
3.7	Efeito da introdução de 0,4 % de níquel na densificação de tungstênio	43
3.8	Diagrama de equilíbrio binário ideal para um elemento ativar a sinterização	43
3.9	Estágios envolvidos na sinterização com fase líquida	44
3.10	Esquema da sinterização com fase líquida supersolidus	46
4.1	Diagrama de equilíbrio ferro-níquel	48
4.2	Difusividade do Fe e Ni	49
4.3	Porosidade residual e dureza em função do teor de níquel	49
4.4	Ensaio dilatométrico de ligas ferro-níquel injetadas	50
4.5	Diagrama de equilíbrio Fe-P	58
4.6	Efeito endurecedor do fósforo no ferro	59
4.7	Seção isotérmica do diagrama Fe-Ni-P a 1100 °C	61
5.1	Morfologia das partículas de ferro	66
5.2	Morfologia das partículas de níquel	66
5.3	Morfologia das partículas de Fe ₃ P	66
5.4	Estrutura molecular do polipropileno, EVA e parafina	67
5.5	Desenho esquemático do corpo-de-prova	69
5.6	Componente injetado	71
5.7	Componente após completa remoção química	71
5.8	Ciclo de remoção térmica utilizando-se H ₂	72
5.9	Perda de massa para liga Fe-7Ni-0,6P	72
6.1	Curva de viscosidade da massa	78
6.2	Fe7Ni pré-sinterizado (1000x - MEV)	83
6.3	Fe7Ni0,8P pré-sinterizado (1000x - MEV)	83

6.4	Fe7Ni pré-sinterizado (8000x - MEV)	83
6.5	Fe7Ni0,2P pré-sinterizado (8000x - MEV)	83
6.6	Curvas dilatométricas para amostras submetidas à remoção térmica sob fluxo de H ₂	84
6.7	Corpos-de-prova da liga Fe-7Ni-0,6P sinterizados a 1120 °C	85
6.8	Corpo-de-prova da liga Fe-7Ni-0,6P sinterizado a 1200 °C	86
6.9	Corpo-de-prova da liga Fe-0,8P sinterizado a 1200 °C	86
6.10	Difratogramas da liga Fe-7Ni sinterizada a 980 e 1120 °C	88
6.11	Difratogramas da liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 e 1120 °C	88
6.12	Difratogramas da liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C	89
6.13	Difratogramas da liga Fe-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C	90
6.14	Corpos-de-prova da liga Fe-7Ni injetado, sinterizado a 980 °C e sinterizado a 1120 °C	91
6.15	Liga Fe-7Ni (Ts = 980 °C - MEV)	94
6.16	Liga Fe-7Ni (Ts = 1120 °C - MEV)	94
6.17	Liga Fe-7Ni-0,2P (Ts = 980 °C - MEV)	95
6.18	Liga Fe-7Ni-0,2P (Ts = 1120 °C - MEV)	95
6.19	Liga Fe-7Ni-0,4P (Ts = 980 °C - MEV)	95
6.20	Liga Fe-7Ni-0,4P (Ts = 1120 °C - MEV)	95
6.21	Liga Fe-7Ni-0,6P (Ts = 980 °C - MEV)	95
6.22	Liga Fe-7Ni-0,6P (Ts = 1120 °C - MEV)	95
6.23	Liga Fe-7Ni-0,8P (Ts = 980 °C - MEV)	96
6.24	Liga Fe-7Ni-0,8P (Ts = 1120 °C - MEV)	96
6.25	Liga Fe-7Ni-0,6P (Ts = 1120 °C - MEV)	97
6.26	Liga Fe-7Ni-0,8P (Ts = 1120 °C - MEV)	97
6.27	Liga Fe-0,8P (Ts = 980 °C - MEV)	98
6.28	Liga Fe-0,8P (Ts = 1120 °C - MEV)	98
6.29	Liga Fe-0,4P (Ts = 980 °C - MEV)	99
6.30	Liga Fe-0,4P (Ts = 1120 °C - MEV)	99
6.31	Liga Fe-7Ni - 980 °C (200x - MO)	99
6.32	Liga Fe-7Ni - 1120 °C (200x - MO)	99
6.33	Liga Fe-7Ni-0,2P - 980 °C (200x - MO)	100
6.34	Liga Fe-7Ni-0,2P - 1120 °C (200x - MO)	100
6.35	Liga Fe-7Ni-0,4P - 980 °C (200x - MO)	100
6.36	Liga Fe-7Ni-0,4P - 1120 °C (200x - MO)	100
6.37	Liga Fe-7Ni-0,6P - 980 °C (200x - MO)	100
6.38	Liga Fe-7Ni-0,6P - 1120 °C (200x - MO)	100
6.39	Liga Fe-7Ni-0,8P - 980 °C (200x - MO)	101
6.40	Liga Fe-7Ni-0,8P - 1120 °C (200x - MO)	101
6.41	Liga Fe-7Ni-0,6P - 1120 °C (312,5x - MO)	103
6.42	Liga Fe-7Ni-0,8P - 1120 °C (312,5x - MO)	103
6.43	Liga Fe-0,8P - 1120 °C (200x - MO)	104
6.44	Corpo-de-prova ensaiado da liga Fe-7Ni-0,4P sinterizado a 980 °C	106
6.45	Curva ($\sigma \times \epsilon$) para liga Fe-7Ni sinterizada a 980 °C e 1120 °C	107
6.46	Curva ($\sigma \times \epsilon$) para liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 °C e 1120 °C	107
6.47	Evolução da densidade para a liga Fe-7Ni submetida à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio	110
6.48	Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 980 °C	111

6.49	Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 1120 °C	112
6.50	Curvas dilatométricas para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,8P	113
6.51	Análise térmica diferencial (DTA) para liga Fe-7Ni-0,8P	114
6.52	Difratograma para liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 1120 °C	116
6.53	Liga Fe7Ni após oxidação	118
6.54	Curvas dilatométricas para amostras submetidas à remoção térmica ao ar	118
6.55	Difratogramas da liga Fe-7Ni sinterizada a 980 e 1120 °C após remoção térmica por oxidação	121
6.56	Difratogramas da liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 e 1120 °C após remoção térmica por oxidação	121
6.57	Difratogramas da liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C após remoção térmica por oxidação	122
6.58	Fe7Ni0,6P (Ts = 1120 °C - MEV)	125
6.59	Fe7Ni0,8P (Ts = 1120 °C - MEV)	125
6.60	Fe7Ni0,6P - 980 °C (200x - MO)	127
6.61	Fe7Ni0,6P - 1120 °C (200x - MO)	127
6.62	Fe7Ni0,8P - 980 °C (200x - MO)	127
6.63	Fe7Ni0,8P - 1120 °C (200x - MO)	127
6.64	Fe7Ni - 1120 °C (200x - MO)	128
6.65	Fe0,8P - 1120 °C (200x - MO)	128
6.66	Variação da resistência a ruptura com o a introdução do fósforo e temperatura de sinterização	129
6.67	Variação do alongamento com a introdução do fósforo e temperatura de sinterização	131
6.68	Variação da dureza aparente com a introdução do fósforo e temperatura de sinterização	133
6.69	Evolução da densidade para a liga Fe-7Ni submetida à remoção térmica por oxidação	135
6.70	Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 980 °C	136
6.71	Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 1120 °C	136
6.72	Fe7Ni0,4P – (T = 700 °C - MEV)	138
6.73	Fe7Ni0,4P – (T = 800 °C - MEV)	138
6.74	Fe7Ni0,4P – (T = 900 °C - MEV)	138
6.75	Fe7Ni0,4P – (T = 1000 °C - MEV)	138
6.76	Fe7Ni0,4P – (T = 1100 °C - MEV)	139
6.77	Fe7Ni0,4P – 1250 °C (200x - MO)	142
6.78	Fe7Ni0,6P – 1250 °C (200x - MO)	142
6.79	Fe7Ni-0,6P – 1250 °C (800x - MEV)	143
6.80	Fe7Ni-0,8P – 1250 °C (800x - MEV)	143

LISTA DE TABELAS

2.1	Características dos processos MIM e P/M	20
2.2	Características típicas de pós para PIM e aquelas identificadas como ótimas	22
3.1	Mecanismos de transporte durante a sinterização	33
3.2	Termos na equação de sinterização no estágio inicial	35
3.3	Efeito das variáveis de processamento na sinterização	39
4.1	Resultados da sinterização isotérmica para liga Fe-2Ni	52
4.2	Densidade e propriedades mecânicas do Ferro e da liga Fe-2%Ni sinterizada a 1200 °C	53
4.3	Propriedades mecânicas para ligas Fe-Ni	54
4.4	Propriedades mecânicas em função da temperatura de sinterização para liga Fe-2Ni	55
4.5	Retração dimensional e densidade do Fe, Fe-8Ni e Fe-8Cu	56
4.6	Tamanho de partícula para os elementos Fe, Ni, B, P e Mo	60
4.7	Especificação das ligas e resumo das propriedades mecânicas	60
4.8	Variação da densidade e tamanho de grão com a temperatura de sinterização	62
4.9	Teor de carbono residual para ligas Fe-Ni-P em função da temperatura de sinterização	63
5.1	Especificação dos pós	65
5.2	Distribuição do tamanho de partícula	65
5.3	Composição do ligante	67
5.4	Quantidade de cada elemento na mistura	68
5.5	Composição nominal das ligas	69
5.6	Parâmetros de moldagem	70
5.7	Condições de sinterização empregadas	73
6.1	Peso médio (g) e desvio-padrão para os corpos-de-prova injetados	79
6.2	Perda de massa média (%) e desvio-padrão após remoção química	80
6.3	Perda de massa média (%) e desvio-padrão após remoção térmica sob fluxo de H ₂	81
6.4	Retração linear média (%) e desvio-padrão para os corpos-de-prova após pré-sinterização	82
6.5	Perda de massa média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	85
6.6	Teor de carbono residual (% massa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	87
6.7	Retração dimensional média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	90
6.8	Densidade média (g/cm ³) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	92

6.9	Densidade relativa (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	93
6.10	Porosidade residual (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	94
6.11	Tamanho médio dos poros (μm) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	97
6.12	Fator de forma dos poros (ϕ) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	98
6.13	Resistência à ruptura média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	105
6.14	Alongamento médio (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	106
6.15	Resistência ao escoamento média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	108
6.16	Dureza aparente média (HRB) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	108
6.17	Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 980°C	109
6.18	Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 1120°C	110
6.19	Perda de massa média (%) e desvio-padrão para os corpos-de-prova após remoção térmica ao ar	117
6.20	Perda de massa média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	119
6.21	Teor de carbono residual (% massa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	120
6.22	Retração dimensional média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	123
6.23	Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	123
6.24	Densidade relativa (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	124
6.25	Porosidade residual (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	125
6.26	Tamanho médio e fator de forma dos poros residuais para amostras sinterizadas a 980 e 1120 °C por 60 minutos	126
6.27	Resistência à ruptura média (MPa) e desvios padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	129
6.28	Alongamento médio (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	130
6.29	Resistência ao escoamento média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	131
6.30	Dureza aparente média (HB) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos	132
6.31	Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 980 °C	134
6.32	Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 1120 °C	134

6.33	Densidade, retração dimensional, porosidade e carbono residual para amostras sinterizadas a 1250 °C por 180 minutos	140
6.34	Tamanho médio (μm) e fator de forma (ϕ) dos poros residuais para amostras sinterizadas a 1250 °C por 180 minutos	141
6.35	Propriedades mecânicas e respectivos desvios-padrão para amostras sinterizadas a 1250 °C por 180 minutos	141

RESUMO

Amostras das ligas Fe-7Ni, Fe-P e Fe-7Ni-P foram produzidas através da moldagem de pós por injeção (*Powder Injection Molding*). As ligas foram preparadas a partir de pós elementares e o fósforo foi introduzido através do portador de liga Fe₃P em teores de 0,2 %, até 0,8 % (em massa). O sistema ligante utilizado foi multicomponente a base de materiais poliméricos e a remoção térmica foi realizada utilizando-se técnicas de degradação sob fluxo de hidrogênio e ao ar. Variou-se a temperatura e o tempo isotérmico de sinterização e foram estudados a microestrutura, densidade, retração linear, porosidade residual, tamanho médio dos poros, fator de forma, homogeneização, sinterabilidade e propriedades mecânicas. A técnica de degradação ao ar se mostrou mais eficiente com relação à retirada do ligante, reduzindo o teor de carbono para baixos níveis, enquanto que através da degradação sob fluxo de hidrogênio foram encontrados altos teores de carbono residual. A retenção de carbono foi encontrada para amostras com maiores teores de fósforo, e para essas ligas ensaios de dilatometria e análise térmica diferencial revelaram a presença de fase líquida. A análise da microestrutura para as ligas sinterizadas com fase líquida mostrou a presença de martensita em placas e também a existência de precipitados de segunda fase nos contornos de grãos. Quando a remoção do ligante foi realizada ao ar não foram encontradas evidências de fase líquida, e a microestrutura revelou o aparecimento de martensita cúbica, para teores de fósforo acima de 0,4 %.

ABSTRACT

Samples of Fe-7Ni, Fe-P and Fe-7Ni-P alloys were produced by powder injection molding. The alloys were made by elemental powders and phosphorus was added through masteralloy Fe₃P in a range of 0.2 % up to 0.8 % (in weight). A multicomponent polymeric binder system was utilized and thermal debinding was realized in hydrogen and air. Sintering temperature and time varied and was investigated the microstructure, density, shrinkage, residual porosity, mean pores size, shape factor, homogenization, sinterability and mechanical properties. Air debinding reduced the carbon content to small value while in hydrogen debinding the carbon content was large. The high residual carbon content was observed to alloys with greater phosphorus content and in these alloys liquid phase was found through dilatometric curves and differential thermal analysis. The microstructure to samples sintered with liquid phase showed the presence of plate martensite and grains with second-phase segregated in to grain boundaries. When debinding was realized in air it wasn't found liquid phase during sintering and for these alloys the microstructure showed the appearance of cubic martensite to phosphorus content above 0.4 %.

1. INTRODUÇÃO

As técnicas de fabricação que convertem pós (metálicos, cerâmicos e misturas destes) em materiais ou componentes acabados ou semi-acabados são tradicionalmente tratadas dentro das áreas de pesquisa da metalurgia do pó e da cerâmica. Os materiais processados a partir da matéria-prima na forma de pós são denominados, pela maioria dos pesquisadores, materiais particulados (*powder materials* ou *particulate materials*). Grande parte dos materiais produzidos a partir de pós, no seu processamento, passam por uma etapa chamada sinterização e, devido a isto, são chamados de materiais sinterizados (*sintered materials*).

Tradicionalmente, o processo de metalurgia do pó é desenvolvido em quatro etapas básicas, que são: produção dos pós, mistura de pós e aditivos, compactação/moldagem (conformação/obtenção da forma) e sinterização. Na etapa de compactação ou moldagem, é estabelecida a geometria do componente, enquanto que a sinterização é a responsável pela consolidação mecânica e microestrutural. Entretanto, a microestrutura resultante no material depende de todas as etapas envolvidas no processo.

Dentre as técnicas de moldagem do componente na metalurgia do pó, a compactação uniaxial em matriz é a mais praticada. No entanto, esta maneira de se dar forma ao componente apresenta algumas limitações técnicas, o que em alguns casos inviabiliza o seu uso. Dentro destas limitações pode-se citar a dificuldade de obter componentes com formas geométricas complexas, ou que necessitem de detalhes perpendiculares ao seu eixo de compactação. Outros aspectos relevante são os gradientes de densidade que ocorrem ao longo do material compactado, em função da perda de carga na massa de pós durante a compactação, ocasionada pelo atrito entre as partículas e, ainda, a elevada porosidade residual que reduz a resistência do material.

Na tentativa de superar as limitações existentes no processo de compactação uniaxial em matriz, algumas técnicas alternativas foram desenvolvidas, como por exemplo, o forjamento a frio e a quente de pré-formas pré-sinterizadas e a moldagem de pós por injeção (*PIM - Powder Injection Molding*).

A moldagem de pós por injeção é um processo no qual o pó não é compactado como nos processos usuais da metalurgia do pó, mas injetado, tornando-se possível após o pó ser misturado a um ligante, de forma a obter-se uma massa homogênea com viscosidade adequada para a sua injeção. Dado o fluxo viscoso criado na injeção, os gradientes de densidade são minimizados, obtendo-se retrações quase isotrópicas na sinterização. Em virtude disto, retrações maiores do que as que ocorrem em componentes compactados podem ser toleradas na sinterização de

componentes injetados. Em geral, usam-se pós de granulometria mais fina, em função da necessidade de se obter características reológicas adequadas para a injeção. Em decorrência da maior sinterabilidade destes pós e das temperaturas de sinterizações mais elevadas praticadas em componentes injetados, as densidades atingidas são maiores do que aquelas encontradas nos componentes compactados.

Assim, com a moldagem de pós por injeção, superam-se as limitações de geometria dos componentes, obtendo-se melhores propriedades mecânicas em função da densidade mais elevada e minimizam-se os gradientes de densidade típicos da compactação uniaxial de uma massa de pós, desde que o comportamento reológico da mistura a ser injetada esteja adequado e o processo seja conduzido corretamente.

Basicamente, as etapas envolvidas no processo de moldagem de pós por injeção são as seguintes: especificação e seleção dos pós e do sistema ligante, mistura dos pós com o sistema ligante, moldagem do componente, remoção do ligante e sinterização.

O processo de moldagem de pós por injeção se diferencia da compactação em matriz não só pela forma como se dá a etapa de moldagem, mas também pela quantidade de ligante/lubrificante empregado. Enquanto na compactação a quantidade máxima utilizada é da ordem de 2 % em massa, na injeção pode-se atingir valores tão altos quanto 10 %. Essa grande quantidade de matéria orgânica envolvida faz com que, após a remoção do ligante, os componentes injetados apresentem um alto volume de poros interconectados, o qual é diretamente proporcional a quantidade de ligante presente na mistura inicial.

Na metalurgia do pó ferrosa os elementos de liga mais utilizados na produção industrial são: Cu, Ni, C, P e Mo. Entretanto, para componentes fabricados por injeção, alguns destes elementos como o P e Mo ainda não estão sendo utilizados industrialmente.

O uso de níquel como elemento de liga no ferro apresenta uma série de condições favoráveis tanto para a produção de componentes por compactação como através da injeção. Por ser um material dúctil e de baixa dureza (semelhante ao ferro), quando presente na mistura de pós, não prejudica a compactabilidade da mistura e não causa desgaste acentuado no ferramental de compactação. Dada a baixa estabilidade dos seus óxidos (estabilidade menor que os óxidos de ferro), não impõe exigências adicionais à pureza da atmosfera de sinterização, possibilitando a utilização de atmosferas de baixo custo, sem expor o material à oxidação.

O fósforo é um elemento que dentro da metalurgia do pó tradicional (compactação em matriz), quando adicionado ao ferro, altera favoravelmente algumas das características da liga resultante. Por ser um elemento estabilizador da fase alfa e também por propiciar a formação de

fase líquida transiente em baixa temperatura (1050 °C), o fósforo pode contribuir aumentando a cinética de sinterização, permitindo, conseqüentemente, diminuir a temperatura ou o tempo de patamar isotérmico de sinterização. Por esta razão, o fósforo é freqüentemente, utilizado como elemento de liga na metalurgia do pó ferrosa. No entanto, dentro do campo da moldagem de pós por injeção, a sua utilização ainda se encontra restrita a pouquíssimos trabalhos de pesquisa (Zhang & German, 1990; Chan & Lin, 1999).

Essa pesquisa teve como objetivo específico estudar a influência da introdução do fósforo na sinterização da liga Fe-7Ni, produzida através da moldagem de pós por injeção. Para tanto, o fósforo foi introduzido gradativamente na forma de portador de liga Fe₃P, até o teor máximo de 0,8 % em peso e foram utilizados pós elementares de ferro e níquel. Como ferramentas auxiliares no desenvolvimento do trabalho, foram estudadas também as ligas Fe-7Ni, Fe-0,4P e Fe-0,8P.

Dessa forma, procurou-se analisar do ponto de vista da sinterabilidade e evolução microestrutural a influência da introdução de um elemento estabilizador do campo ferrítico (fósforo), em uma liga austenítica (Fe-7Ni).

A sinterização foi estudada a partir de ensaios dilatométricos, bem como pela evolução da densidade, microestrutura e propriedades mecânicas. As temperaturas de sinterização empregadas foram 980 e 1120 °C e o tempo de patamar isotérmico foi variado entre 10, 60 e 240 minutos. Um ciclo alternativo de sinterização com temperatura de 1250 °C e tempo de patamar isotérmico de 180 minutos foi utilizado, com o propósito de se avaliar a influência da introdução do fósforo na sinterização da liga Fe-7Ni, para condições de processamento em nível industrial.

Dessa forma, estudou-se o desenvolvimento de ligas ternárias Fe-Ni-P processadas através da moldagem de pós por injeção para as diversas condições de sinterização, bem como a caracterização destas ligas quanto as suas propriedades mecânicas e microestruturais.

2. O PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

O processo de moldagem de pós por injeção (*PIM – Powder Injection Molding*) teve o seu desenvolvimento inicial por volta do ano de 1920, com o registro da primeira peça produzida através desta técnica: a parte cerâmica de uma vela de ignição (German & Cornwal, 1997a). Em face às dificuldades intrínsecas apresentadas pelo processo, principalmente na etapa de remoção do ligante, este ficou industrialmente esquecido, só vindo a receber maiores atenções depois da 2ª guerra mundial.

A partir de 1970 o campo de pesquisa do processo de moldagem de pós por injeção começou a desenvolver-se consideravelmente, basicamente em função do melhor entendimento da técnica. O desenvolvimento de matérias-primas específicas para utilização no processo fez com que as barreiras existentes no início do século fossem vencidas. A partir de 1980 o campo de atuação industrial da moldagem de pós por injeção começou a consolidar-se (German & Cornwal, 1997b). Segundo Bhavé (1990), em 1987 esta técnica passou a ser reconhecida como um autêntico processo de fabricação, quando efetivamente iniciou-se a padronização industrial dos componentes.

Atualmente, o processo de moldagem de pós por injeção ocupa um lugar de destaque dentre as técnicas de processamento de materiais a partir do pó. Sua vantagem sobre as outras técnicas tradicionalmente empregadas, tais como compactação em matriz e forjamento de pré-formas, é a capacidade de produção de peças com alta complexidade geométrica além de minimização nos gradientes de densidade impostos a massa de pó moldada. Em contrapartida, uma grande limitação está relacionada às dimensões da peça a ser produzida. Como a carga de matéria orgânica utilizada no processo é bastante elevada e esta deve ser retirada antes da sinterização, os componentes a serem produzidos devem apresentar, preferencialmente, pequenas dimensões. Componentes com grandes dimensões implica em longos tempos para remoção do ligante, o que torna esta técnica inviável, tanto operacionalmente como financeiramente.

De acordo com Gummeson (1989), o mercado potencial para os componentes produzidos pelo processo de moldagem de pós por injeção compreende as peças que apresentam uma massa da ordem de 1 grama ou menos e que, quando produzidos por outros processos, necessitam de muitas operações complementares. Quando os componentes a serem produzidos possuem massa maior do que 20 g, o tempo requerido para a extração do ligante orgânico e, conseqüentemente, o tempo total de fabricação, é muito longo, tornando a técnica pouco competitiva. Atualmente podem ser encontrados componentes variando de 0,003 g a 17 kg sendo produzidos através da

moldagem de pós por injeção (German & Cornwall, 2001). No entanto, segundo estes autores, a maioria dos componentes produzidos tem dimensão máxima de 100 mm ou volume inferior a 100 cm³.

Segundo Gummesson (1989), se uma determinada peça tem pequenas dimensões e formato geométrico complexo, requer uma alta taxa de densificação e necessita ser produzida em larga escala, o processo de moldagem de pós por injeção se apresenta como uma técnica viável e competitiva para a sua produção.

Dentro do campo industrial atual, o processo de moldagem de pós por injeção compete diretamente com diversas técnicas, entre as quais pode-se citar: microfusão, usinagem e compactação de pó em matriz (Ebenhöch & Krueger, 1996). De acordo com Bose (1995), a chave para o seu sucesso pode ser explicada em função da capacidade apresentada pela técnica de produzir componentes com uma forma geométrica complexa, com as tolerâncias dimensionais apresentadas pela microfusão e com a flexibilidade de escolha de material encontrada na metalurgia do pó.

O princípio básico do processo de moldagem de pós por injeção está relacionado a duas técnicas industrialmente consolidadas, que são a injeção de polímeros e a compactação de pó em matriz (Merhar, 1991). Do ponto de vista tecnológico, o que se faz é aproveitar a capacidade reológica que os polímeros têm de preencher uma cavidade e adicionar ao mesmo uma certa quantidade de pó, cerâmico ou metálico. Em termos de processo, à parte que trabalha com materiais metálicos ficou conhecida como MIM (*Metal Injection Molding*), enquanto a que trabalha com materiais cerâmicos denominou-se CIM (*Ceramic Injection Molding*).

Apesar da moldagem de pós metálicos por injeção ser um processo derivado da metalurgia do pó tradicional (*Powder Metalurgy – P/M*), existem diversas diferenças entre estas duas técnicas de fabricação, como pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características dos processos P/M e MIM
(Powder Metalurgy Design Manual, 1995)

Atributos	P/M	MIM
Tamanho de partícula	20-250 µm	< 20 µm
Resposta da partícula durante a moldagem	deformação plástica	indeformável
Porosidade antes da sinterização	10 – 20 %	30 – 40 %
Quantidade de ligante/lubrificante	0,5 – 2 %	30 – 40 %
Homogeneidade do corpo a verde	não homogêneo	homogêneo
Densidade final	≤ 92 %	> 96 %

As etapas envolvidas na produção de um componente através da moldagem de pós por injeção estão apresentadas na Figura 2.1.

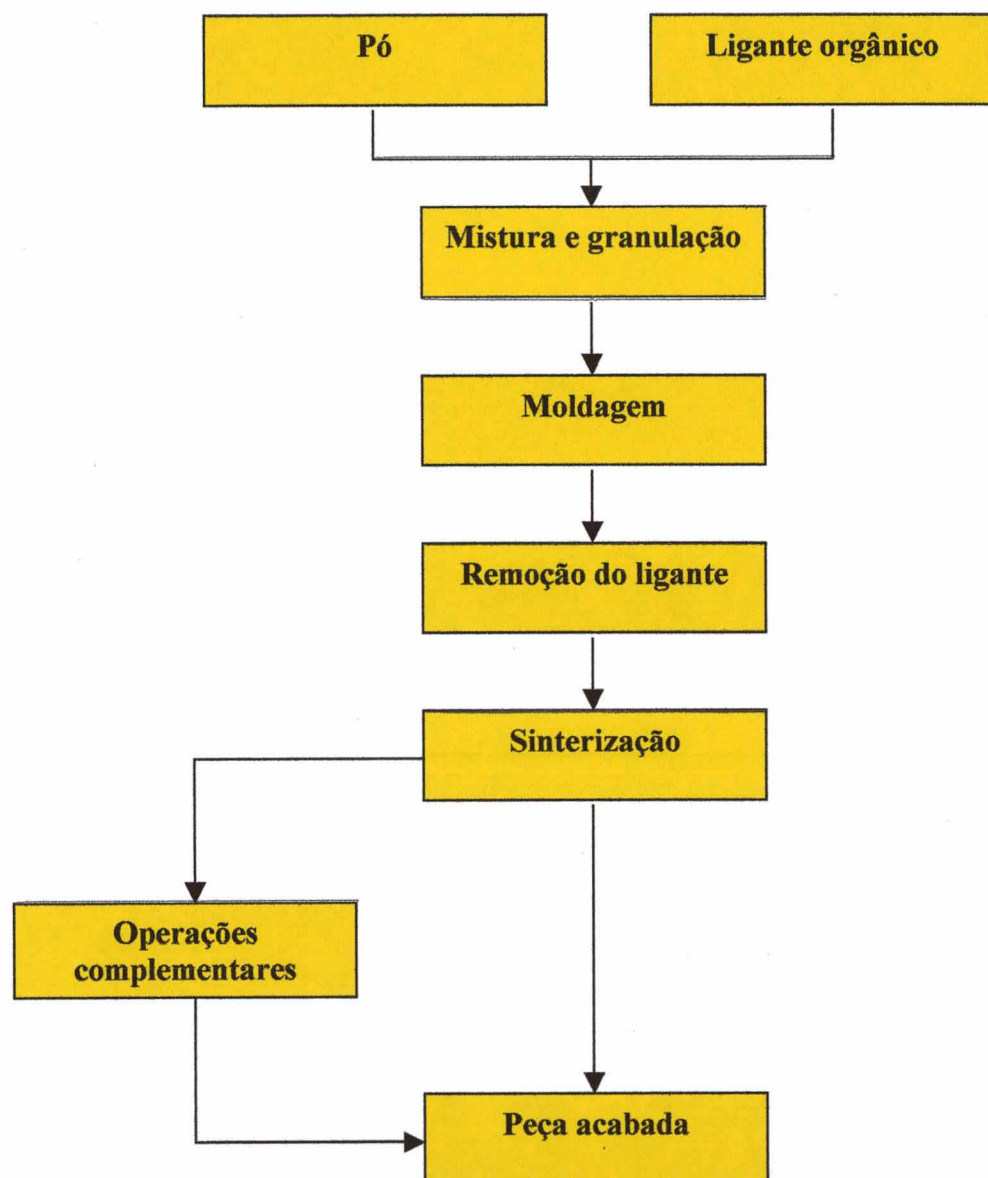


Figura 2.1 – Fluxograma esquemático do processo de moldagem de pós por injeção (Adamowicz, 1997).

2.1. Pós Empregados no Processo

O processo de moldagem de pós metálicos por injeção (MIM) emprega pós que são consideravelmente diferentes daqueles utilizados na injeção de cerâmica (CIM). Pós metálicos são difíceis de serem produzidos em escala sub-micron, o que já é uma condição normal para muitos tipos de pós cerâmicos. A razão para isto se dá em função da ductilidade e reatividade

dos metais, o que torna difícil o processamento de pós finos, fazendo com que o produto final tenha um alto valor financeiro agregado. Os métodos de fabricação empregados na produção dos pós metálicos utilizados no processo MIM são basicamente químicos, eletroquímicos e termomecânicos, e, em alguns casos, a atomização (Hartwig *et al.*, 1998).

O pó metálico a ser utilizado no processo de injeção apresenta características próprias, como pode ser visto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Características típicas de pós para PIM e aquelas identificadas como ótimas (German, 1993)

Atributos	Típico	Ótimo
Tamanho médio de partícula (μm)	0,5 a 25	2 a 8
Faixa de distribuição	intermediário	larga ou estreita
Densidade aparente (%)	35 a 60	acima de 40
Densidade batida (%)	50 a 65	acima de 55
Fator de forma	1,0 a 1,5	1,2 a 1,5
Ângulo de repouso ($^{\circ}$)	40 a 100	acima de 50

O pequeno tamanho de partícula é um requisito fundamental para se atingir altos níveis de densificação nos componentes moldados. Pós com pequeno tamanho de partícula apresentam uma maior sinterabilidade, em virtude da energia de superfície por unidade de volume depender diretamente do inverso do diâmetro da partícula e também por apresentarem menores caminhos de difusão. Em termos de distribuição do tamanho de partícula, uma distribuição muito larga ou muito estreita facilita a moldagem do componente, permitindo ainda uma melhor retenção de forma do componente durante a remoção do ligante. Um outro fator a ser analisado é que uma larga distribuição melhora o empacotamento das partículas, possibilitando uma redução no teor de ligante e menor mudança dimensional durante a sinterização.

A forma da partícula considerada ideal pode ser definida como sendo aquela quase esférica, com um fator de forma entre 1,2 e 1,5. Uma partícula com essas características propicia melhores condições de moldagem, bom empacotamento e melhor retenção da forma no componente injetado, quando comparado com uma partícula perfeitamente esférica, ou seja, com um fator de forma igual a 1,0.

2.2. Sistema Ligante

O ligante, apesar de ser um agente temporário no processo, é um componente extremamente importante. Ele é usado para transmitir características de fluidez as partículas de pó durante a moldagem e reter a forma do componente, até atingir-se algum grau de resistência durante a sinterização (Bose, 1995).

Existe um número imenso de atributos que um bom ligante deve possuir, entre os quais cita-se: (i) não reagir quimicamente com o pó; (ii) ter uma boa adesão ao pó; (iii) molhar a superfície do pó para propiciar boa fluidez à massa; (iv) não mudar drasticamente a viscosidade com a temperatura durante a moldagem; (v) aumentar rapidamente a viscosidade durante o estágio de resfriamento para manter as partículas no lugar; (vi) ser facilmente removível do componente; (vii) não produzir durante a sua decomposição produtos tóxicos.

O ligante usualmente é um material orgânico multicomponente, uma vez que nenhum composto orgânico simples satisfaz plenamente todos os requisitos necessários para este fim.

De acordo com Raman *et al.* (1993), normalmente os componentes do sistema ligante consistem de um ligante primário de baixo ponto de fusão, um ligante secundário de ponto de fusão mais alto, um elemento plastificante e um agente dispersante, quando aplicável.

A utilização de um sistema ligante multicomponente propicia também uma retirada seletiva do ligante, garantindo com isso a retenção da forma do componente durante a sinterização.

Os componentes mais utilizados industrialmente na formulação do sistema ligante são polímeros (polipropileno, polietileno e poliestireno) e ceras (parafina e carnaúba) (Angermann & Van Der Biest, 1993).

2.3. Mistura

A etapa de mistura no processo de moldagem de pós por injeção consiste basicamente em unir de forma homogênea o pó metálico com a carga de matéria orgânica, tendo como resultado uma massa com características reológicas adequada para a moldagem (Supati *et al.*, 2000).

Na prática a mistura é a primeira etapa do processo e, de acordo com Roetenberg *et al.* (1992) é de fundamental importância que a massa resultante da mistura apresente-se completamente homogênea, para evitar defeitos que não possam ser removidos em etapas subseqüentes do processamento.

Tão importante quanto selecionar adequadamente o pó e o sistema ligante, é estabelecer a proporção de material particulado e de material orgânico na mistura. Essa variável é chamada carregamento sólido e tem importância fundamental para o processo como um todo.

Na prática, existem três situações possíveis de se atingir. Uma pequena quantidade de ligante no carregamento sólido implica em um aumento na viscosidade da massa, o que dificulta a moldagem do componente. Excesso de ligante resulta em um tempo mais longo na etapa de remoção do mesmo e em maior retração dimensional durante a sinterização. Além disso, durante a moldagem, o ligante pode se separar do pó, resultando em heterogeneidades no componente moldado e possíveis problemas de controle dimensional.

A situação ideal é aquela em que o ligante preenche todos os espaços vazios entre as partículas de pó, enquanto mantém uma viscosidade relativamente baixa na massa (German & Bose, 1997). Estas 3 situações podem ser visualizadas na Figura 2.2.

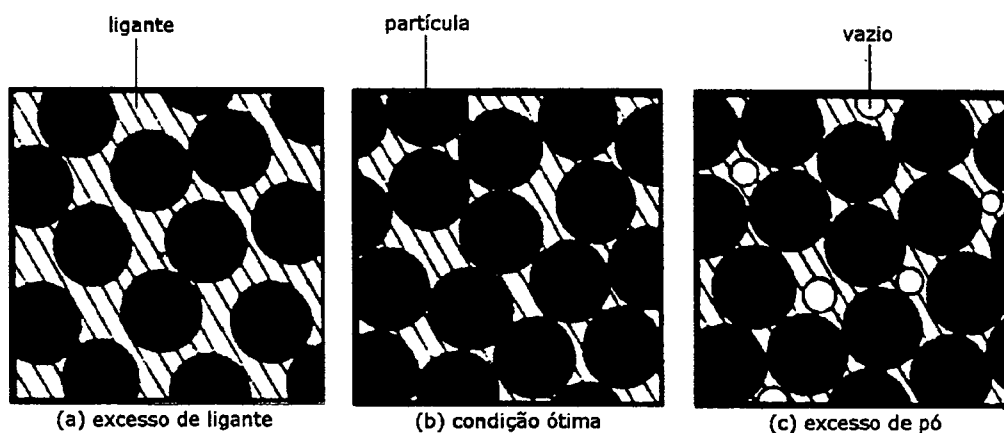


Figura 2.2 – Condições de mistura existentes na prática (German, 1990).

Uma mistura ótima é obtida quando todas as partículas de pó estão uniformemente cobertas com uma fina camada de ligante. A esta condição, dá-se o nome de carregamento sólido ótimo (Bose, 1995).

Depois de especificar o carregamento sólido, a próxima etapa é a mistura das partículas de pó com o sistema ligante. O processo de mistura usualmente envolve a fusão do ligante orgânico e a adição gradual da carga de pó. A mistura normalmente é realizada em temperaturas altas o bastante para garantir que o ligante torne-se liquefeito, utilizando-se para tanto elevadas taxas de cisalhamento, com o objetivo de se conseguir uma massa de injeção (*feedstock*) com a maior homogeneidade possível.

2.4. Moldagem

A moldagem (*shaping*) é semelhante à moldagem de componentes poliméricos. Pequenas diferenças são introduzidas na máquina injetora, com o objetivo de prevenir um eventual desgaste abrasivo que venha a ser causado pelas partículas de pó durante a injeção, e para assegurar uniformidade no preenchimento do molde.

Normalmente a máquina injetora é dotada de várias zonas aquecidas, responsáveis pelo aquecimento gradativo da massa a ser injetada. Basicamente, o ciclo de moldagem consiste em adequar a temperatura de cada zona e programar a máquina para as operações de fechamento do molde, injeção, recalque e abertura do molde (Hens *et al.*, 1991; Bose, 1995).

A etapa de moldagem é responsável pela forma geométrica do componente e do seu sucesso depende todo o processo. Alguns defeitos típicos do processo de moldagem de pós por injeção, tais como trincas, vazios, linhas de soldagem e separação do pó do ligante, podem ser introduzidos no ciclo de moldagem.

2.5. Remoção do Ligante

A principal função do ligante é propiciar condições reológicas adequadas para a massa de pó e auxiliar na moldagem do componente, garantindo o formato e a integridade estrutural da peça moldada. Após a moldagem, o ligante passa a ser indesejado no componente e deve ser eliminado. A remoção do ligante é realizada por processos delicados e é alcançada, mais rapidamente, em múltiplas etapas (Hwang & Hsieh, 1996).

De forma geral, após a moldagem, deseja-se que o ligante seja removido no menor espaço de tempo possível, com o menor impacto para o componente.

A remoção do ligante, juntamente com a sinterização, são etapas críticas para o controle dimensional dos componentes injetados (Kulkarni, 1997). Existem muitas variações destas operações em termos de tipos de equipamentos e condições específicas de processamento. A escolha depende tanto de considerações técnicas como de custo e disponibilidade de equipamento. Em alguns casos, as operações de remoção de ligante e sinterização são realizadas no mesmo equipamento e no mesmo ciclo, mas normalmente estas operações são realizadas em equipamentos distintos. Neste caso, é importante acrescentar um estágio de pré-sinterização no final do ciclo de remoção, de tal forma que o componente adquira resistência mecânica mínima para ser manuseado.

Atualmente os métodos de remoção de ligante mais empregados dividem-se em extração supercrítica, remoção catalítica, métodos térmicos e extração química (Angermann & Van Der Biest, 1994; Shivashankar & German, 1999). A extração supercrítica se caracteriza pela remoção do ligante utilizando um fluido, enquanto que a remoção catalítica faz uso de vapores ácidos para a degradação da matéria orgânica. O método térmico consiste em aquecer diretamente o componente moldado em condições adequadas para a degradação da carga orgânica. Já a extração química consiste em expor o componente moldado a um fluido, que dissolve um elemento do ligante, resultando em uma estrutura com porosidade aberta, mas ainda contendo certo nível de matéria orgânica. A combinação dessas duas últimas técnicas de remoção (térmica e química) tem se mostrado um caminho viável no sentido de redução do tempo total para extração de ligante em componentes injetados. A remoção de ligante é considerada a etapa mais crítica e demorada de todo o processo de moldagem de pós por injeção (Hwang & Tsou, 1992). No processo MIM a etapa de extração química demanda de 12 a 16 horas e a térmica de 42 a 64 horas, dependendo do tamanho das peças e do tipo particular de processo utilizado.

As etapas sequenciais envolvidas na remoção química do ligante podem ser vistas na Figura 2.3.

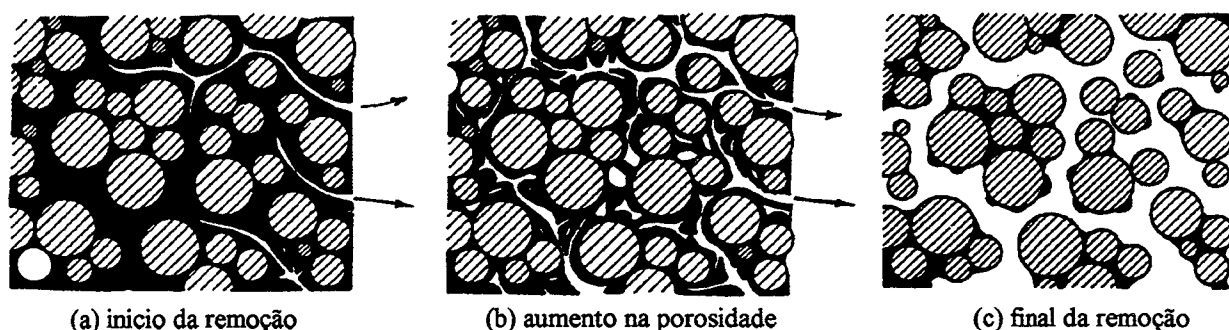


Figura 2.3 – Etapas da remoção química do ligante (Hwang & Hsieh, 1996).

Quando o componente é exposto ao solvente químico, os elementos solúveis começam a se dissolver, deixando finos canais de poros, como pode ser visto na Figura 2.3(a). À medida que o solvente vai penetrando no componente, os poros existentes crescem em tamanho e novos poros começam a surgir, conforme está esquematizado na Figura 2.3(b). Essa situação persiste, até que todo o ligante solúvel seja degradado, quando este é, então, submetido à remoção térmica. Na Figura 2.3(c) pode-se observar o componente após a remoção química e já em condições de ser levado para remoção térmica. Assim sendo, os poros criados na etapa de

extração química facilitam a saída dos demais componentes orgânicos durante a extração térmica.

2.6. Sinterização

Após a remoção do ligante a próxima etapa é a sinterização. No processo de moldagem de pós por injeção, a sinterização é a responsável direta pela densificação do material, haja vista que durante a moldagem as partículas de pó não sofrem qualquer tipo de deformação plástica.

Uma característica intrínseca do processo é a alta taxa de retração dimensional apresentada pelos componentes durante a sinterização. Segundo Zhang *et al.* (1990a), o processo de moldagem de pós por injeção é caracterizado por uma retração linear superior a 10 %, podendo em alguns casos atingir valores da ordem de 30 %. Depois da remoção do ligante, o componente encontra-se com uma imensa rede de poros interconectados, que é diretamente proporcional a quantidade de ligante especificado no carregamento sólido.

De acordo com Thummler & Oberacker (1993), o processo de sinterização pode ser entendido como um transporte de matéria termicamente ativado em uma massa de pó ou compacto poroso, decrescendo a superfície específica pelo crescimento de contatos entre as partículas, diminuição do volume de poros e mudança na geometria dos mesmos. Considerando-se aspectos práticos, a sinterização é um tratamento térmico em uma massa de pó ou corpo poroso no sentido de mudar suas propriedades na direção das propriedades de um material livre de poros. O processo de sinterização envolve diversos mecanismos de transporte de matéria. Na prática, existem também interações gás-sólido e outras reações entre os componentes e a mistura de pós envolvidas no processo.

Diversos fatores interferem na sinterização dos materiais, entre os quais pode-se citar: atmosfera do forno, taxa de aquecimento, temperatura isotérmica de sinterização, tempo na temperatura de sinterização isotérmica e taxa de resfriamento. As propriedades finais dos componentes processados a partir do pó dependem diretamente das condições de sinterização, sendo desta forma indispensável o controle rigoroso nesta etapa do processo.

2.7. Campo de aplicação da moldagem de pós por injeção

De acordo com German & Bose (1997), um componente para ser produzido através da moldagem de pós por injeção deve apresentar três requisitos fundamentais: alta complexidade

geométrica, alto desempenho em termos de propriedades e elevado número de peças a ser produzido. Já segundo Merhar (1991), qualquer componente que apresente pequenas dimensões e alta complexidade geométrica é um potencial candidato a ser produzido por esta técnica.

Em termos de aplicações industriais, os componentes produzidos através da moldagem por injeção podem ser encontrados nas mais diversas áreas, como por exemplo; automotiva, equipamentos eletrônicos, armas de fogo, materiais médicos, ferramentas manuais e materiais odontológicos (Hanson & Perruzza, 2000).

Especificamente para as áreas de aplicações médicas e odontológicas, a moldagem de pós por injeção tem proporcionado um grande impulso nos últimos 10 anos, principalmente no desenvolvimento de ferramentas especiais para microcirurgias (Tomlin, 2000). Na Figura 2.4 podem ser vistos alguns componentes utilizados em aparelhos ortodônticos, produzidos via moldagem de pós por injeção.

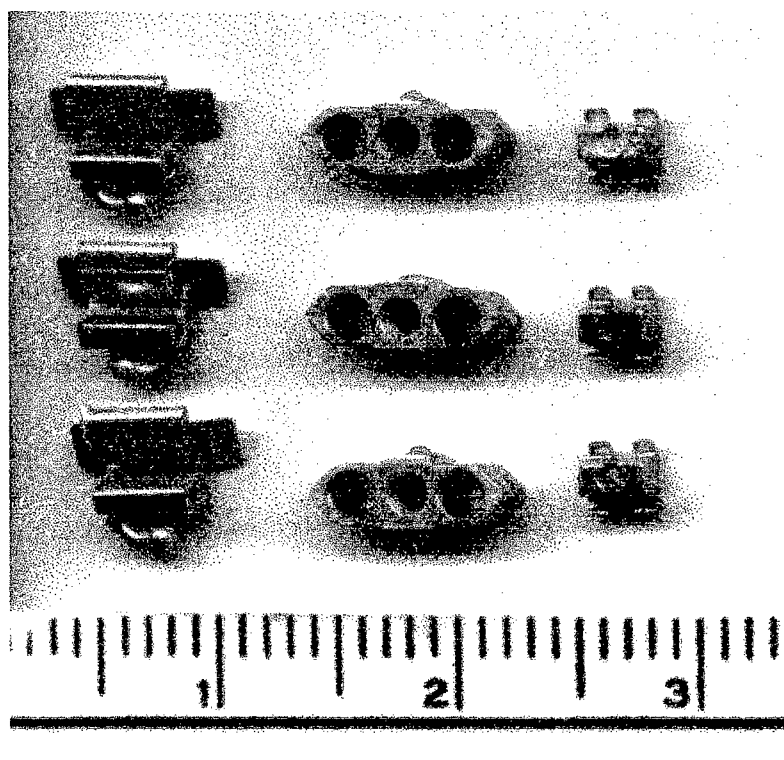


Figura 2.4 – Componentes ortodônticos produzidos através da moldagem de pós por injeção.
(Cortesia Lupatech S. A. – Divisão Steelinject)

Dentre os materiais utilizados, as ligas ferrosas e os aços inoxidáveis se destacam como os mais empregados industrialmente (Kulkarni, 2000). Os elementos de liga mais utilizados conjuntamente com o ferro nesta técnica são níquel e carbono. Em algumas aplicações

específicas, são encontrados outros elementos como cobalto e molibdênio. Para os aços inoxidáveis os mais empregados são aqueles da série 316 e 17-4.

Como todo processo industrial, no entanto, a moldagem de pós por injeção apresenta algumas limitações, como por exemplo, a dificuldade de produção dos pós com as características necessárias (elevado preço) e maior conhecimento do processo como um todo (German, 2000). Outro aspecto a ser considerado como limitação desta técnica é o seu grau de incerteza dimensional. Segundo Kulkarni (1996), a tolerância dimensional normalmente encontrada nas peças injetadas após a sinterização situa-se na faixa de $\pm 0,3 \%$, entretanto, dependendo da geometria do componente a ser produzido, muitas vezes é difícil atingir tal nível de tolerância. Para efeito de comparação industrial, Kulkarni (1996) coloca ainda que, através da compactação de pó em matriz é possível atingir-se um grau de tolerância dimensional da ordem de $\pm 0,1 \%$.

Em termos de vendas, o processo de moldagem de pós por injeção movimentou só nos Estados Unidos 243 milhões de dólares em 1999, e sua previsão para o ano de 2005 é atingir a marca de 740 milhões de dólares (Hauck, 2000).

3. SINTERIZAÇÃO

A sinterização dentro dos processos de produção de componentes a partir do pó é a etapa responsável pela consolidação das propriedades dos materiais. Durante a sinterização, desenvolvem-se diversas reações físico-químicas, que podem levar a formação de novas fases, alterações no tamanho e forma dos grãos, como também modificações no tamanho, forma e quantidade de poros presentes no componente (Lenel, 1980).

As partículas de pó sinterizam por movimentos atômicos que atuam para eliminar a alta energia superficial associada a um pó não sinterizado. Pequenas partículas sinterizam rapidamente porque a energia de superfície por unidade de volume depende do inverso do diâmetro da partícula, reduzindo, dessa forma, os caminhos de difusão interatômica. Entretanto, nem toda a energia de superfície está disponível como força motriz para sinterização. Em cada um dos contatos de partícula, um contorno de grão com uma energia associada de contorno de grão é criada. Estes contornos de grão são importantes para os movimentos atômicos, visto que são regiões de defeitos com alta mobilidade atômica. O movimento de massa para o pescoço (região de contato entre 2 ou mais partículas) é favorecido, uma vez que ele reduz a energia superficial pelo decréscimo da área de superfície total. Os eventos que levam ao crescimento do pescoço (*neck*) dependem de diversos mecanismos de transportes, os quais são, principalmente, processos de difusão (German, 1990).

Difusão é um processo termicamente ativado, significando que existe uma energia mínima necessária para o movimento atômico, que por sua vez depende dos átomos atingirem uma energia igual ou acima da energia de ativação. O número desses átomos varia com a temperatura, de acordo com a relação de Arrhenius

$$N/N_0 = \exp (-E/kT) \quad (1)$$

onde N/N_0 é a razão de átomos ativados para o total de átomos, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann's e T é a temperatura absoluta. Portanto, a sinterização é mais rápida em altas temperaturas, por causa do elevado número de átomos ativos (German, 1990).

3.1. Estágios de Sinterização

Considerando-se duas partículas em contato, obtém-se uma condição semelhante àquela observada na Figura 3.1.

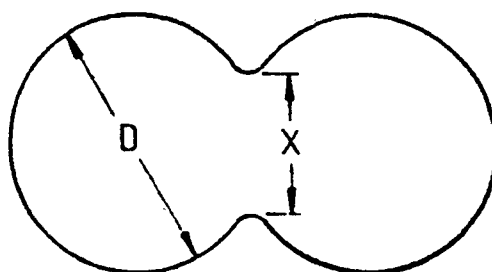


Figura 3.1 - Modelo de 2 partículas (German, 1990).

Quando a sinterização evolui a microestrutura muda, como esquematizado na Figura 3.2.

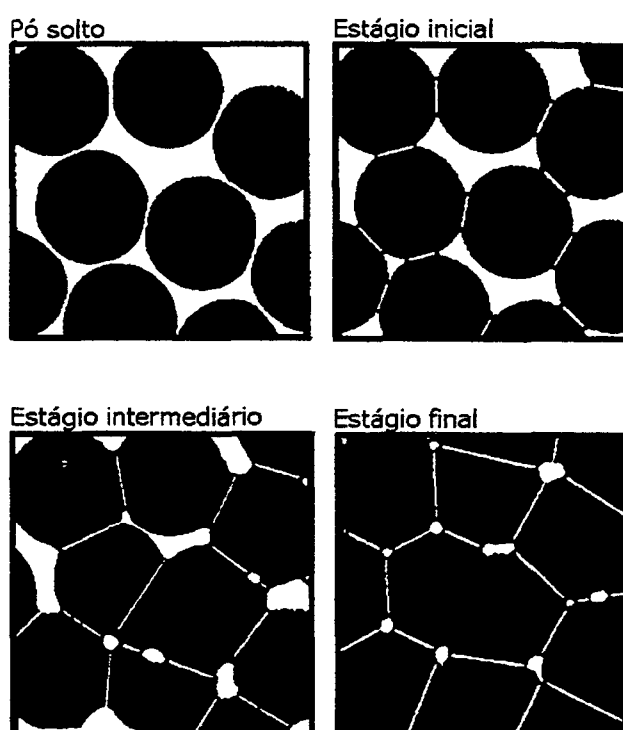


Figura 3.2 – Estágios de sinterização (German, 1990).

Quando a temperatura aumenta, as ligações entre os contatos de partículas aumentam e unem-se. Em cada contato cresce um contorno de grão para substituir a interface sólido-vapor. O

estágio inicial de sinterização ocorre enquanto a razão do tamanho do *neck* (X/D) (Figura 3.1) é menor do que 0,3 (German, 1990). Durante este estágio, a evolução do processo é dominada pelos gradientes de curvatura próximos aos *necks* e as partículas de pó permanecem discretas. A estrutura do poro é aberta e completamente interconectada e a forma do poro é irregular.

Quando a relação (X/D) ultrapassa um certo valor, acontece um forte crescimento dos *necks* e as partículas começam a perder a sua identidade. Esse é considerado o estágio intermediário, onde se forma uma rede interconectada de poros. A maior parte da retração linear se dá neste estágio e, conseqüentemente, as propriedades dos componentes são desenvolvidas predominantemente nesta etapa da sinterização (Thummler & Oberacker, 1993).

Entre 90 e 95 % da densidade teórica do componente, a proporção relativa de porosidade fechada aumenta rapidamente e os poros isolados tornam-se mais esferoidizados. O aparecimento de poros isolados é um sinal do início do estágio final da sinterização com lenta densificação. Gases presentes nos poros neste ponto limitam a densificação adicional.

Não existe uma clara distinção entre os diversos estágios de sinterização. O estágio inicial geralmente corresponde ao de uma microestrutura com amplos gradientes de curvatura. O tamanho do *neck* e a retração são pequenos e o tamanho de grão é menor do que o tamanho da partícula. No estágio intermediário, os poros são regulares e a densidade encontra-se entre 70 a 92 % da teórica. No final do estágio intermediário se dá o crescimento de grão. No estágio final de sinterização, os poros são esféricos e fechados e o crescimento de grão fica evidente (German, 1990). A evolução da sinterização em termos de densificação e crescimento de grão pode ser exemplificada através da Figura 3.3.

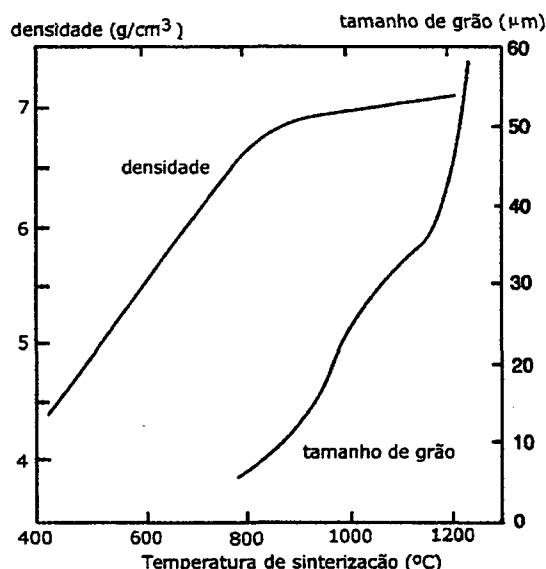


Figura 3.3 – Densidade e crescimento de grão em função da temperatura de sinterização para liga Fe-2Ni fabricada de pó carbonila pelo processo de moldagem por injeção (German & Bose, 1997).

3.2. Mecanismos de Transporte de Matéria

Os mecanismos de transporte de matéria são os caminhos pelos quais os fluxos de massa ocorrem em resposta a força motriz no processo de sinterização. Apesar de diversos mecanismos atuarem simultaneamente, geralmente um deles se apresenta como sendo mais significativo do que os demais.

Os mecanismos de transporte podem ser divididos em duas classes: movimento individual de átomos ou íons e movimento coletivo. Por sua vez, essas duas classes de mecanismos de transporte também são subdivididas, conforme pode ser verificado na Tabela 3.1 (Thummler & Oberacker, 1993).

Tabela 3.1 – Mecanismos de transporte durante a sinterização

Movimento individual de átomos ou íons	➤ Difusão superficial
	➤ Difusão volumétrica via vacâncias
	➤ Difusão volumétrica via intersticiais
	➤ Difusão em contorno de grão
	➤ Evaporação e re-condensação
Movimento coletivo	➤ Fluxo plástico
	➤ Fluxo viscoso
	➤ Deslizamento em contorno de grão
	➤ Rotação de partículas

Os mecanismos de difusão superficial e evaporação e re-condensação envolvem o crescimento do *neck* sem interferir no espaçamento interpartícula, devido ao fluxo de massa começar e terminar na superfície das partículas. Conceitualmente se afirma que estes dois mecanismos não contribuem para a densificação dos componentes, mas resultam em crescimento dos *necks* e arredondamento da porosidade (German, 1990; Thummler & Oberacker, 1993).

Difusão em contorno de grão é considerado um mecanismo de transporte de matéria atuante em baixas temperaturas de sinterização. Já os mecanismos de difusão volumétricos são aqueles responsáveis pelo alargamento do *neck*, e, por consequência, pela densificação dos componentes durante a sinterização. Estes dois tipos de mecanismos, ou seja, difusão em contorno de grão e difusão volumétrica, são considerados os mais representativos em termos de densificação para os materiais cristalinos.

A força motriz do mecanismo de fluxo viscoso tem sua fundamentação na tensão de tração existente nos *necks* e na tensão de compressão existente na superfície das partículas, cuja origem está nos raios de curvatura. Essas tensões causam um fluxo viscoso de material para a região do poro. Esse mecanismo ocorre em alguns sólidos cristalinos e materiais amorfos, sendo muito importante na sinterização de vidros.

O mecanismo de fluxo plástico, da mesma forma que o fluxo viscoso, tem como força motriz a existência de tensões na região dos poros. Essas tensões podem ser originadas por tensões externas aplicadas sobre o material durante a sinterização. No caso particular da sinterização de materiais cristalinos injetados, o fato de se utilizar como matéria-prima pós com pequeno tamanho de partícula e conseqüentemente menor raio de curvatura, pode fazer com que esse mecanismo adquira um certo nível de importância durante a sinterização.

A rotação de partículas durante a sinterização se dá quando acontece um aumento significativo na concentração de defeitos pontuais na área do *neck*, fazendo com que a viscosidade na região vizinha ao *neck* diminua, resultando no deslocamento de partículas inteiras. Segundo Thummler & Oberacker (1993), esse mecanismo é similar à sinterização com fase líquida.

Já o deslizamento em contorno de grão é um movimento relativo de grãos adjacentes, resultante das altas taxas de deformação impostas a massa de pó durante a moldagem (Thummler & Oberacker, 1993).

Basicamente, todos os modelos que representam o processo de sinterização têm o seu princípio no crescimento do *neck* e na medida da razão (X/D) (Figura 3.1)

$$(X/D)^n = B t/D^m \quad (2)$$

onde X é o diâmetro do *neck*, D é o diâmetro da partícula, t é o tempo de sinterização isotérmico e B é uma constante geométrica dependente do tipo de material. Os valores n , m e B dependem do mecanismo de transporte de massa e podem ser vistos na Tabela 3.2. É necessário ressaltar também que os coeficientes de difusão para cada mecanismo de sinterização encontram-se embutidos dentro do parâmetro B , e que este parâmetro também segue a relação de Arrhenius.

Geralmente, o modelo representado pela equação 2 é válida para uma razão do tamanho do *neck* menor que 0,3.

Tabela 3.2 – Termos na equação de sinterização no estágio inicial (German, 1996)

Mecanismo	n	m	B
Fluxo plástico	2	1	$(3\gamma) / (2\eta)$
Fluxo viscoso	2	1	$(9\pi\gamma b D_v) / (kT)$
Evaporação-Condensação	3	2	$(3P\gamma/\rho^2) (\pi/2)^{1/2} (M / (kT))^{3/2}$
Difusão volumétrica	5	3	$(80 D_v \gamma \Omega) / (kT)$
Difusão em contorno de grão	6	4	$(20 \delta D_b \gamma \Omega) / (kT)$
Difusão superficial	7	4	$(56 D_s \gamma \Omega^{4/3}) / (kT)$

 $\gamma \Rightarrow$ energia superficial $b \Rightarrow$ vetor de Burgers $T \Rightarrow$ temperatura absoluta $\delta \Rightarrow$ comprimento do contorno de grão $D_v \Rightarrow$ difusividade volumétrica $D_s \Rightarrow$ difusividade superficial $P \Rightarrow$ pressão de vapor $\eta \Rightarrow$ viscosidade $k \Rightarrow$ constante de Boltzmann's $\rho \Rightarrow$ densidade teórica $\Omega \Rightarrow$ volume atômico $D_b \Rightarrow$ difusividade no contorno de grão $M \Rightarrow$ peso molecular

Considerando a equação de crescimento do *neck* (equação 2), diversos pontos devem ser analisados. Existe uma relação inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Quanto menor a partícula, mais rápida será a sinterização. Em todos os casos, a temperatura aparece como um termo exponencial na relação de Arrhenius, o que significa que pequenas mudanças de temperatura podem causar um grande efeito na sinterização. O tempo tem um efeito relativamente pequeno em comparação à temperatura e ao tamanho de partícula (German, 1994).

A sinterização não é um processo que envolva um único mecanismo de transporte de matéria. Muitos materiais sinterizam por uma combinação de ações, envolvendo múltiplos modos de fluxo de massa. Com uma mudança no tamanho de partícula, temperatura ou tempo, é possível mudar o mecanismo de sinterização dominante, por causa das diferentes sensibilidades dos parâmetros envolvidos no processo. Difusão superficial e difusão em contorno de grão são ativas com pequenos tamanhos de partículas. Além do mais, pequenas partículas exibem um rápido crescimento do *neck* e necessitam de menor tempo de sinterização ou menor temperatura para alcançar um equivalente grau de sinterização. Partículas grandes sinterizam mais lentamente

e requerem maiores temperaturas ou longos tempos de sinterização para atingir um equivalente grau de densificação.

Durante a sinterização os mecanismos de transporte volumétrico criam uma mudança no espaçamento interpartícula quando ocorre crescimento de grão. O resultado é retração, aumento na densidade e maior resistência para o componente inteiro.

A retração implica em sobremedida da cavidade do molde para trazer a peça sinterizada para dentro de um tamanho aceitável. Gradientes de densidade nos componentes processados através da moldagem de pós por injeção traduzem-se em diferentes retrações durante a sinterização. Conseqüentemente, empenamento e componentes não uniformes resultam das heterogeneidades na densidade de empacotamento inicial do pó.

O estágio inicial de sinterização é caracterizado por uma retração de aproximadamente 3 %. Depois deste ponto, inicia-se o estágio intermediário, que é o mais importante na determinação das propriedades dos componentes sinterizados. Este segundo estágio é caracterizado pela densificação associado a crescimento de grão.

Durante o estágio intermediário de sinterização, a estrutura do poro torna-se regular, mas permanece interconectada até o estágio final. A geometria do contorno de grão e o poro durante o estágio intermediário controlam a taxa de sinterização. No início do estágio intermediário, a geometria do poro é altamente convoluida e os poros estão localizados nas interseções dos contornos de grão. Com o prosseguimento da sinterização, a geometria do poro aproxima-se de uma forma cilíndrica. Durante a sinterização, a interação entre os poros e contornos de grão pode ter três formas: os poros podem retardar o crescimento de grão, os poros podem ser arrastados pelo movimento dos contornos de grão durante o crescimento dos grãos, ou os contornos de grão podem separar-se dos poros, deixando-os isolados no interior do grão. Nas temperaturas típicas de sinterização, a maioria dos materiais exibe de moderada a alta taxa de crescimento de grão. Qualquer diferença no tamanho de grão inicial gera forças nos contornos de grão que causam crescimento de grão. Quando a temperatura é aumentada, a taxa de movimento no contorno de grão aumenta. A separação dos contornos de grão dos poros ocorre porque os poros se movem mais lentamente do que os contornos de grão. Sob a tensão de um contorno de grão em movimento, os poros podem mover-se por difusão superficial ou volumétrica, ou mesmo por evaporação-condensação através do poro.

O estágio final de sinterização ocorre quando os poros esferoidizam em direção a uma estrutura fechada, com aproximadamente 8 % de porosidade. A maior parte dos materiais

processados através da moldagem de pós por injeção é sinterizada para densidades superiores a 92 % da densidade teórica e, dessa forma, boa parte da sinterização se dá dentro do estágio final.

Os eventos específicos do processo de sinterização são dependentes da microestrutura (tamanho de grão, tamanho do poro e espaçamento entre os poros). Além disso, desde que a microestrutura esteja em contínua mudança, a influência da temperatura pode ser muito pronunciada. A taxa de densificação é aumentada por alta difusividade e pequeno tamanho de grão. Poros e inclusões de segunda fase reduzem o crescimento de grão e podem ser usados para melhorar a densificação.

O estágio final de sinterização é um processo lento, onde os poros encolhem por mecanismos de difusão, resultando no seu isolamento. Se os poros contêm gás aprisionado, então a solubilidade do gás na matriz influencia a taxa de eliminação dos mesmos. Quando um gás encontra-se selado nos poros, a taxa de densificação é controlada pela pressão interna do gás. Os poros iniciam sua contração a aproximadamente 80 % da densidade teórica. Em aproximadamente 92 % da densidade teórica, os poros apresentam uma rápida mudança para uma estrutura fechada. Se os poros fechados são móveis o bastante para permanecerem acoplados a estrutura do grão, então o encolhimento continuará no estágio final de sinterização.

Para a maioria dos materiais, a distribuição do tamanho de partícula e o empacotamento criam uma distribuição de tamanho de poro no estágio final. Com longos tempos de sinterização, o tamanho do poro tende a aumentar, como pode ser visto na figura 3.4. Esta figura mostra as mudanças na porosidade, tamanho de grão e tamanho do poro com o tempo de sinterização. Embora a porosidade decresça, o tamanho individual do poro e o tamanho do grão aumentam.

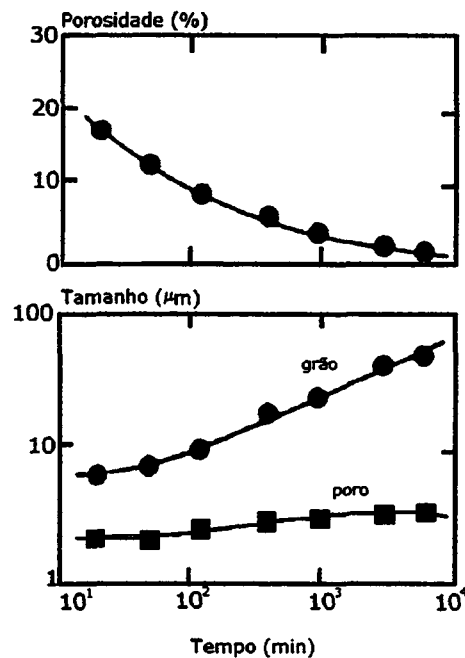


Figura 3.4 – Porosidade, tamanho do poro e tamanho de grão para o pó de ferro carbonila ($7 \mu\text{m}$) sinterizado em 870°C (German, 1990).

Diferenças na curvatura dos poros levam ao crescimento de grandes poros a custa dos menores, poros estes menos estáveis. Este processo é conhecido como *Ostwald ripening* (German, 1990). Atingir 100 % da densidade teórica por sinterização é difícil, porque diversos fatores podem inibir a eliminação completa dos poros.

3.3. Efeitos da Sinterização nas Propriedades

A principal razão para a realização da sinterização é a melhoria das propriedades dos componentes, tais como resistência mecânica, dureza, vida em fadiga, tenacidade, ductilidade, condutividade elétrica, expansão térmica, saturação magnética e resistência à corrosão. A maneira como cada uma destas propriedades responde a sinterização pode ser muito diferente, mas normalmente elas melhoram com o grau de densificação. Em geral, as propriedades dinâmicas (fadiga e resistência ao impacto) demonstram ser as mais sensíveis ao processo de sinterização (Esper & Sonsino, 1994). A mudança nos valores do módulo elástico e da ductilidade com relação à porosidade para o ferro pode ser vista na Figura 3.5. Quanto maior a porosidade, menor o valor de cada uma das propriedades.

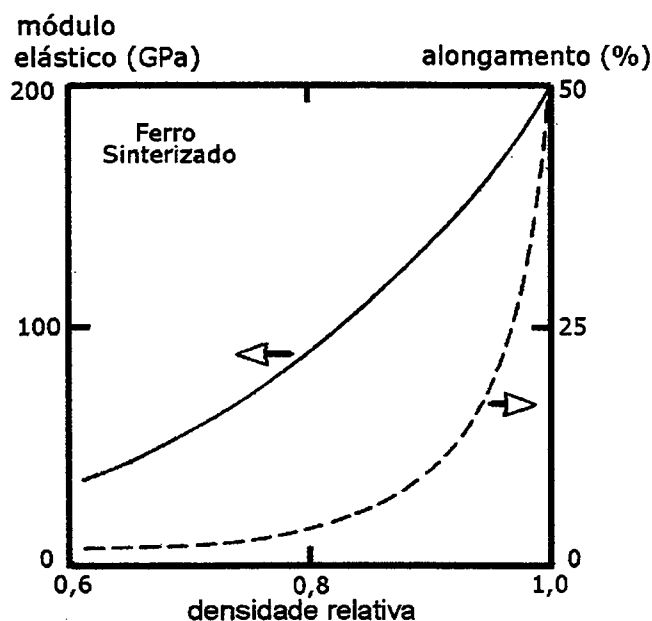


Figura 3.5 – Módulo elástico e ductilidade em função da densidade relativa (German, 1990).

As diversas variáveis que interferem na sinterização estão colocadas na Tabela 3.3, com as suas conseqüentes vantagens e desvantagens.

Tabela 3.3 – Efeito das variáveis de processamento na sinterização (German, 1990)

Variável	Efeito
decréscimo no tamanho de partícula	<ul style="list-style-type: none"> - rápida sinterização - maiores custos - maior nível de impurezas - maiores riscos no manuseio
aumento no tempo	<ul style="list-style-type: none"> - maiores custos - crescimento de grão - redução na produtividade
aumento na temperatura	<ul style="list-style-type: none"> - grande retração - crescimento de grão - maiores custos - limitações no forno - separação dos poros dos contornos de grão
aumento na densidade de empacotamento	<ul style="list-style-type: none"> - menor retração - menor quantidade de ligante - lenta remoção de ligante
aumento na quantidade de elementos de liga	<ul style="list-style-type: none"> - aumento na resistência - heterogeneidade
uso de aditivos na sinterização	<ul style="list-style-type: none"> - endurecimento/fragilização - distorção - crescimento de grão

Do ponto de vista da sinterização, um decréscimo no tamanho da partícula é favorável, porque leva a maiores taxas de sinterização e níveis de resistência. Um longo tempo de sinterização tipicamente melhora o processo, mas resulta no seu encarecimento. A temperatura de sinterização é uma das variáveis que mais influencia na sinterização. Temperaturas mais elevadas resultam em sinterizações mais rápidas, o que nem sempre é favorável, por causa da grande potência que o forno deve apresentar, traduzindo-se em maiores gastos de energia. Uma outra desvantagem com relação à utilização de altas temperaturas de sinterização é a possibilidade de separação dos poros dos contornos de grão.

A introdução de elementos de ligas pode melhorar as propriedades dos componentes sinterizados, possibilitando um aumento considerável na densidade e resistência final de alguns materiais.

3.4. Sinterização de Misturas de Pós

A sinterização de ligas de misturas de pós propicia flexibilidade para a moldagem de pós por injeção por causa da facilidade com a qual se pode mudar a composição das ligas e por que algumas combinações únicas de microestruturas compósitas só são possíveis por este caminho. Através da mistura de pós é possível obter dois tipos de estruturas: soluções sólidas e compósitos (German, 1990). A primeira envolve a homogeneização da mistura dos pós por processos de difusão enquanto que a segunda envolve uma co-sinterização de duas fases distintas.

A sinterização de sistemas de pós com múltiplos componentes é mais complexa do que a sinterização de componentes únicos, por causa das transformações simultâneas de fase e efeitos de homogeneização. Um outro ponto a ser considerado é a porosidade de difusão formada pelos diferentes coeficientes de difusão apresentados pelos pós.

Alguns problemas são notadamente reconhecidos quando são sinterizadas misturas de pós. Os gradientes de composição requerem controle tanto do tempo como da temperatura de sinterização para assegurar a homogeneização necessária da liga. O grau de homogeneização H é definido como a variação química ponto a ponto e varia com a taxa de difusão e com o tamanho de partícula, de acordo com a equação (3)

$$H \sim D_v t / Y^2 \quad (3)$$

onde Y é a escala de segregação microestrutural, D_v é a difusividade e t é o tempo. A escala de segregação medida em função de Y depende basicamente do tamanho de partícula, concentração relativa de cada componente, microestrutura dos pós e condição inicial de mistura. Dessa forma, partículas pequenas aceleram a homogeneização devido à redução do fator Y na equação (3) (German, 1996). Entretanto, se as taxas de difusão dos componentes forem muito diferentes, pode ocorrer inchamento durante a sinterização.

3.5. Técnicas Empregadas para Aumentar a Taxa de Densificação

Com o objetivo de conferir melhores propriedades aos componentes sinterizados, muitas vezes se faz necessário interferir no processo de sinterização, de forma a se obter componentes com maiores níveis de densificação. Tradicionalmente, existem três técnicas empregadas dentro do processo de moldagem de pós por injeção que podem auxiliar na sinterização. São estas: estabilização de fase, sinterização ativada e sinterização com fase líquida (German, 1990).

A difusividade de um material é determinada por diversos fatores, incluindo a temperatura, estrutura do cristal e defeitos cristalinos. Para o ferro, a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ em 910 °C é acompanhada por uma contração volumétrica de aproximadamente 0,8 %, devido ao maior empacotamento na estrutura cúbica de face centrada, bem como por um forte decréscimo no coeficiente de auto-difusão do ferro no campo austenítico, quando comparado com o coeficiente de auto-difusão no campo ferrítico. A diferença é de 2 a 3 ordens de magnitude (Thummler & Oberacker, 1993). Como consequência, a curva de retração de um pó de ferro fino (medida dilatometricamente) praticamente interrompe a retração quando se atinge a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, como pode ser visto na Figura 3.6.

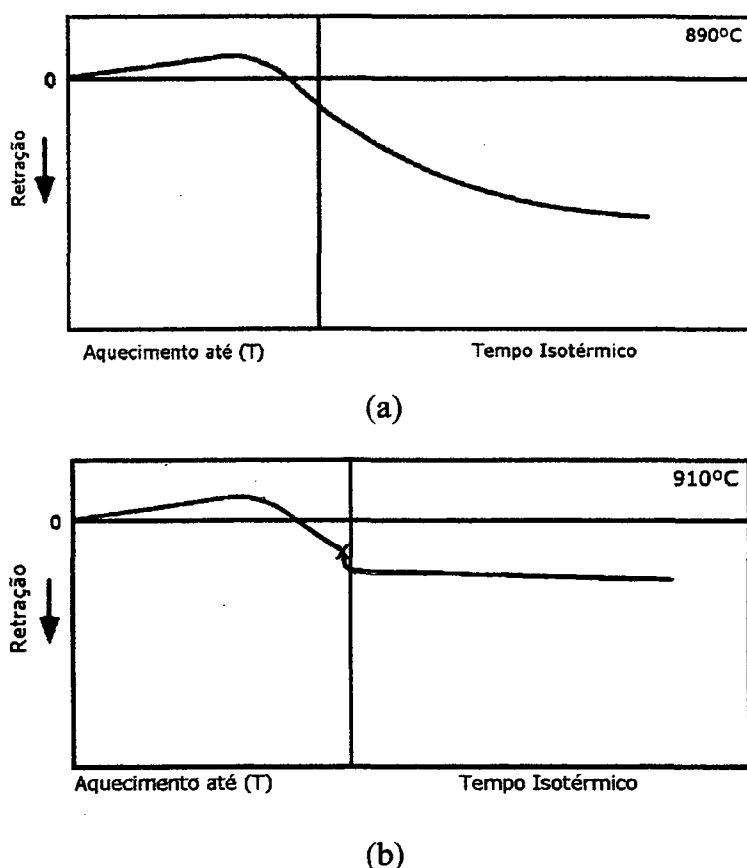


Figura 3.6 – Retração para o pó de ferro carbonila em 890 °C (a) e em 910 °C depois de ultrapassar a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ (b) (Thummler & Oberacker, 1993).

A sinterização na fase alfa é perturbada quando ocorre um curto estágio intermediário de sinterização na fase gama. Nestes casos, os contatos formados durante a sinterização na fase alfa destroem-se parcialmente durante a contração no campo de gama.

Elementos tais como o fósforo e o silício estabilizam a ferrita acima da temperatura de transformação alotrópica e aumentam a densidade dos componentes sinterizados. O grau de densificação aumenta com a quantidade de ferrita estabilizada na temperatura de sinterização (German, 1990).

Já a sinterização ativada, que pode ser obtida através da adição de um componente químico ao material a ser sinterizado, permite uma menor temperatura de sinterização ou tempo mais curto de patamar. Um exemplo clássico desta técnica ocorre quando se sinteriza tungstênio ou molibdênio na presença de alguns metais de transição como, por exemplo, níquel. Na Figura 3.7 se apresenta a densidade em função da temperatura, tanto para o tungstênio puro como para o tungstênio tratado com níquel. Como se pode perceber, a adição de uma pequena concentração de níquel ao pó de tungstênio aumenta consideravelmente a densificação.

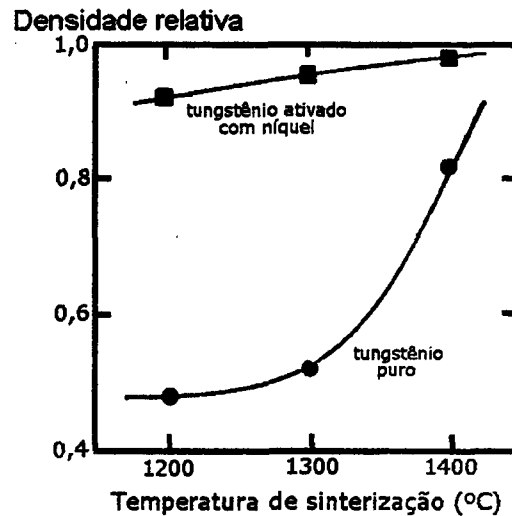


Figura 3.7 – Efeito da introdução de 0,4 % de níquel na densificação de tungstênio (German, 1990).

Na técnica de sinterização ativada, o aditivo adicionado aumenta a taxa de transporte de massa durante a sinterização, proporcionando um rápido caminho para difusão. Para desempenhar este papel, o aditivo segrega para os contatos interpartículas onde ele propicia um caminho de alta difusividade pela formação de uma fase com baixo ponto de fusão. O menor ponto de fusão assegura uma menor energia de ativação para difusão. Tipicamente, um elemento ativador que decresce as linhas de base liquidus e solidus do material é o mais aconselhável. Na Figura 3.8 é mostrado um diagrama de equilíbrio ideal para sistemas que apresentem sinterização ativada.

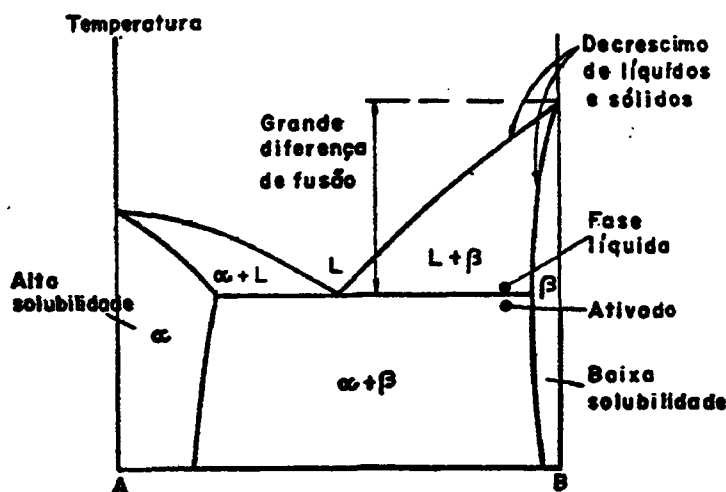


Figura 3.8 – Diagrama de equilíbrio binário ideal para um elemento ativar a sinterização (German, 1990).

Em sistemas envolvendo misturas de pós, a formação de uma fase líquida pode ocorrer por causa das diferentes faixas de temperaturas de fusão dos componentes. Uma vez que o líquido tenha se formado, ele pode proporcionar um rápido transporte de matéria e, portanto, uma rápida sinterização, se certos critérios forem atingidos. Estes critérios são similares àqueles requeridos na sinterização ativada. O líquido deve formar um filme ao redor da fase sólida e portanto, o molhamento é o primeiro requisito. Como segundo requisito, o sólido deve ter uma solubilidade no líquido formado. Finalmente, o transporte difusivo para os átomos sólidos dissolvidos no líquido deve ser alto o bastante para assegurar uma rápida sinterização. A formação de um filme líquido proporciona o aparecimento de uma força de tensão superficial que atua no sentido de ajudar na densificação e eliminação dos poros. Na sinterização com fase líquida, a taxa de densificação é muito mais rápida do que a sinterização no estado sólido, e tempos tão curtos quanto 15 minutos na temperatura isotérmica máxima são empregados.

A sinterização com fase líquida envolve três estágios básicos, conforme pode ser visto na Figura 3.9.

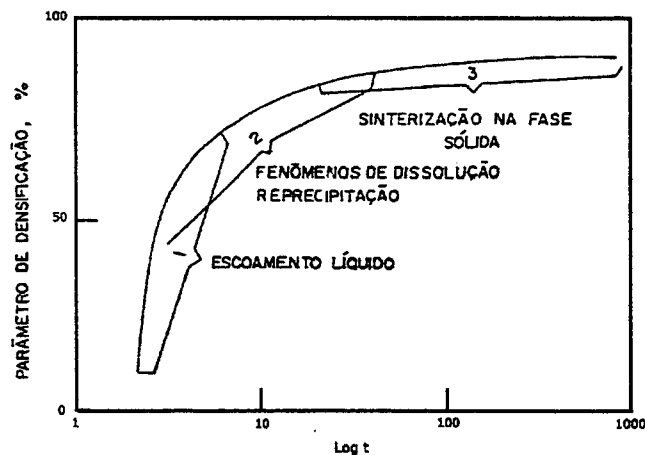


Figura 3.9 – Estágios envolvidos na sinterização com fase líquida (German, 1985).

Inicialmente, os pós misturados são aquecidos para uma temperatura onde se forma uma fase líquida. Com a formação do líquido, acontece uma rápida densificação inicial devido às forças capilares exercidas pelo líquido nas partículas sólidas. A fase sólida dissolve-se no líquido e a quantidade de líquido cresce até que este se torne saturado com o componente sólido. A fase líquida então se torna um transportador para os átomos da fase sólida em um processo conhecido como solução-reprecipitação, onde as pequenas partículas dissolvem-se e reprecipitam em partículas maiores. O resultado é um progressivo crescimento de maiores grãos, produzindo

então uma menor quantidade de grãos com um largo espaçamento. Desta forma, o processo de solução-reprecipitação tanto contribui para a densificação como para o crescimento de grão.

O último estágio da sinterização com fase líquida é considerado como uma sinterização controlada no estado sólido. A densificação neste estágio é lenta em função da existência de um esqueleto sólido. A rigidez apresentada pelo esqueleto sólido inibe adicionais rearranjos, embora a evolução microestrutural continue por causa da difusão.

Pequenas partículas auxiliam na densificação em curtos tempos de sinterização. Em geral, o crescimento de grão deve ser evitado porque degrada as propriedades mecânicas resultantes. A densificação também é auxiliada por uma grande quantidade de líquido e por uma alta solubilidade do sólido no líquido. No entanto, para o processo de moldagem de pós por injeção, grandes quantidades de fase líquida não podem ser utilizadas porque o componente perde a rigidez necessária para manter a sua forma durante a sinterização.

Sinterização com fase líquida e sinterização ativada são similares, pois envolvem o uso de uma segunda fase na temperatura de sinterização, proporcionando um rápido transporte de massa. No diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 3.8 podem ser vistas as características para a sinterização com fase líquida. A principal diferença entre sinterização ativada e sinterização com fase líquida é a quantidade de segunda fase presente na temperatura de sinterização. Nos sistemas que apresentam sinterização com fase líquida, a quantidade de aditivo (segunda fase) é muito maior. Isto é benéfico, desde que a segunda fase seja a fase contínua no componente sinterizado. Conseqüentemente, componentes sinterizados na presença de fase líquida freqüentemente são capazes de suportar maiores níveis de tensão e deformação, o que leva a melhores propriedades mecânicas.

Dentro do campo de sinterização com fase líquida para componentes produzidos através da moldagem de pós por injeção, duas alternativas têm se apresentado como viáveis: sinterização com fase líquida transiente e sinterização supersolidus.

A sinterização com fase líquida transiente se caracteriza pela formação do líquido em um curto espaço de tempo durante a sinterização. A grande vantagem deste tipo é que ela permite induzir um maior nível de densificação sem causar excessivo crescimento de grão.

Já a sinterização supersolidus se dá a partir da utilização de um pó pré-ligado. Os pós são aquecidos para uma temperatura onde a fase líquida nucleia dentro de cada partícula, como está esquematizado na Figura 3.10. Neste tipo de sinterização, a temperatura isotérmica é mantida entre as linhas liquidus e solidus da liga. Como consequência, as partículas individuais tornam-se flexíveis e podem densificar por rearranjo induzido por capilaridade, com um estágio

subseqüente de solução-reprecipitação. O processo em si é similar a clássica sinterização com fase líquida, exceto pelo fato do líquido ser formado dentro das partículas ao invés de se formar entre as partículas.

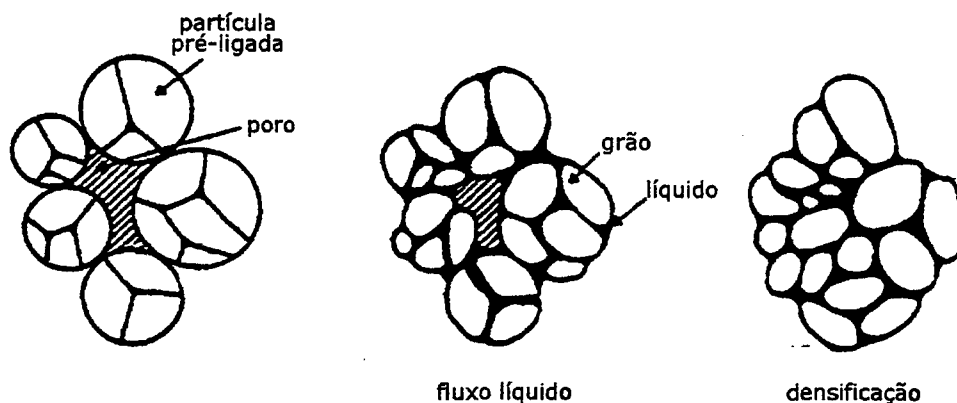


Figura 3.10 – Esquema da sinterização com fase líquida supersolidus (German, 1985).

De forma geral, a presença de fase líquida permite uma maior densificação pelos processos de escoamento do líquido e rearranjo de partículas sob a ação de forças capilares. O grau com que o líquido molha as partículas sólidas determina o modo de sinterização. Se a quantidade de fase líquida é pequena e as partículas sólidas não são molhadas, a sinterização será realizada por difusão no estado sólido. Somente quando a fase líquida molha as partículas sólidas é que o processo é afetado positivamente (James, 1985).

4. OS SISTEMAS Fe-Ni, Fe-P e Fe-Ni-P

As ligas à base de ferro representam a maior classe de materiais dentro do campo de processamento de materiais a partir do pó. Elementos de liga tais como carbono, níquel, cobre, molibdênio e fósforo são empregados industrialmente no sentido de alterar as características intrínsecas do ferro e, desta forma, lhe proporcionar melhores condições de desempenho (Thummler & Oberacker, 1993).

Na moldagem de pós metálicos por injeção, o ferro juntamente com os aços inoxidáveis são os materiais mais empregados atualmente. O pó de ferro utilizado na moldagem por injeção difere daquele empregado no processo de compactação, principalmente com relação ao seu tamanho de partícula.

A maioria das ligas ferrosas utilizadas na moldagem de pós por injeção tem como ponto de partida o ferro produzido pelo processo de decomposição química carbonila (Japka, 1991).

4.1. O Sistema Fe-Ni

O níquel é um importante elemento de liga nos materiais ferrosos por causa dos seus efeitos na resistência, tenacidade, endurecibilidade e transformações cinéticas. O endurecimento apresentado pelas ligas de ferro-níquel é atribuído à transformação da austenita rica em níquel em martensita (Degoix *et al.*, 1996) e também pelo efeito da formação de solução sólida substitucional (Bain & Paxton, 1966; Hansen, 1967; Kyogoku *et al.*, 1995).

Na moldagem de pós por injeção ferrosa, o níquel é um elemento de liga muito comum, que auxilia na densificação durante a sinterização e aumenta a resistência à tração, tenacidade e resistência à corrosão. A adição do níquel ao ferro altera as transformações metalúrgicas e cinéticas, com uma profunda influência nas propriedades mecânicas do mesmo. O níquel é um elemento estabilizador da fase gama, que durante o resfriamento reduz a temperatura de transformação alotrópica, expandindo o campo de $(\alpha+\gamma)$. Dessa forma, ele retarda as transformações cinéticas, permitindo a manipulação da microestrutura em tratamentos térmicos pós-sinterização (Zhang & German, 1991). O diagrama de equilíbrio Fe-Ni pode ser visto na Figura 4.1.

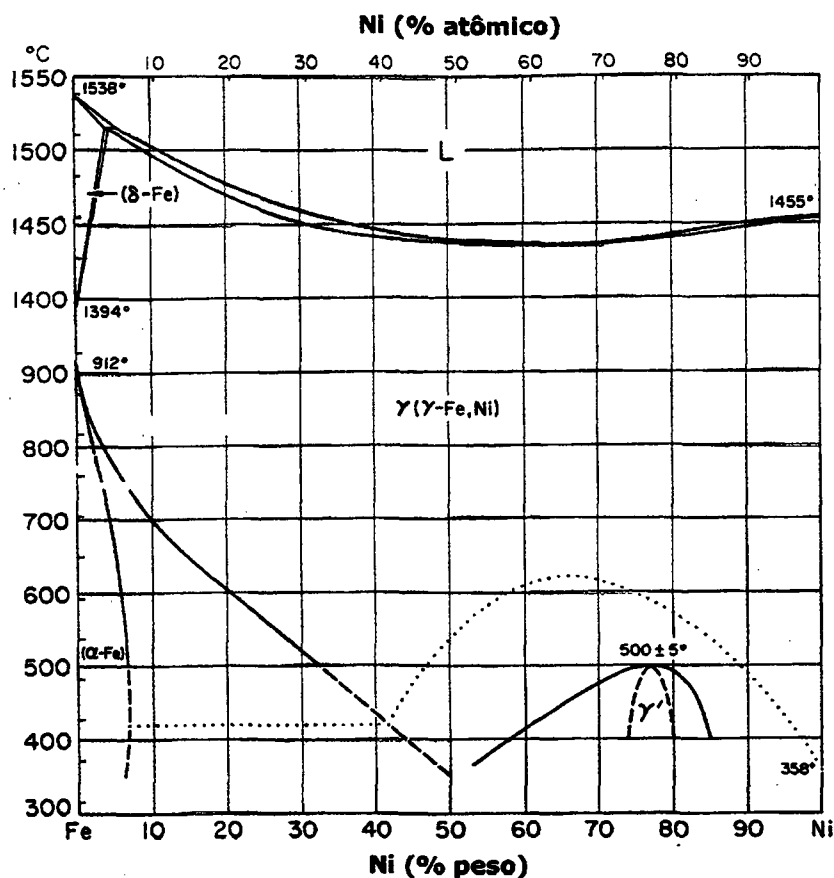


Figura 4.1 - Diagrama de equilíbrio ferro-níquel (*Metals Handbook*, 1973).

Misturas de pós carbonilas elementares são as formulações tipicamente usadas como ponto de partida na preparação de ligas ferro-níquel na moldagem por injeção. As partículas de níquel dispersas na matriz de ferro geram um gradiente químico durante a sinterização que aumenta a difusão e densificação (Nakamura & Tsuya, 1983). No entanto, o benefício da densificação pode não ser linear com o aumento do teor de níquel, por causa das diferentes difusividades apresentadas entre o ferro e o níquel, como pode ser visto na Figura 4.2 (Zhang & German, 1991). Essa diferença de difusividade, de acordo com Hwang & Shiau (1996), resulta numa microestrutura heterogênea.

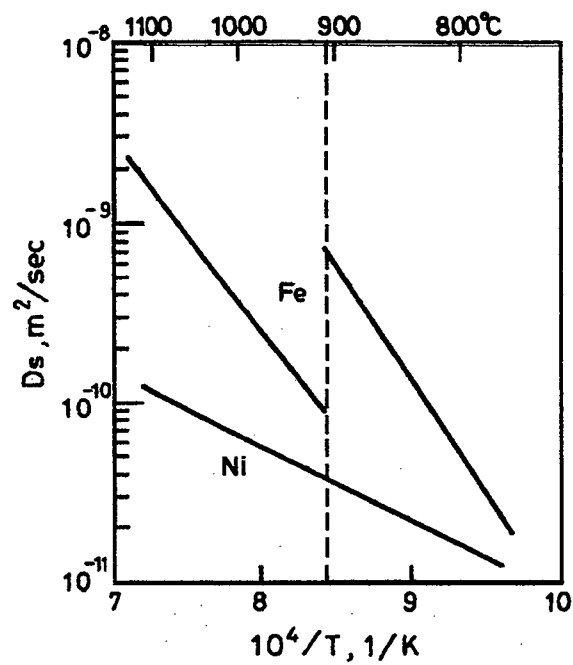


Figura 4.2 – Difusividade do Fe e Ni (Hwang & Shiau, 1996).

Conforme Zhang & German (1991), a introdução do níquel ao ferro na forma de pó elementar reduz o nível de porosidade e aumenta a dureza dos componentes sinterizados (Figura 4.3).

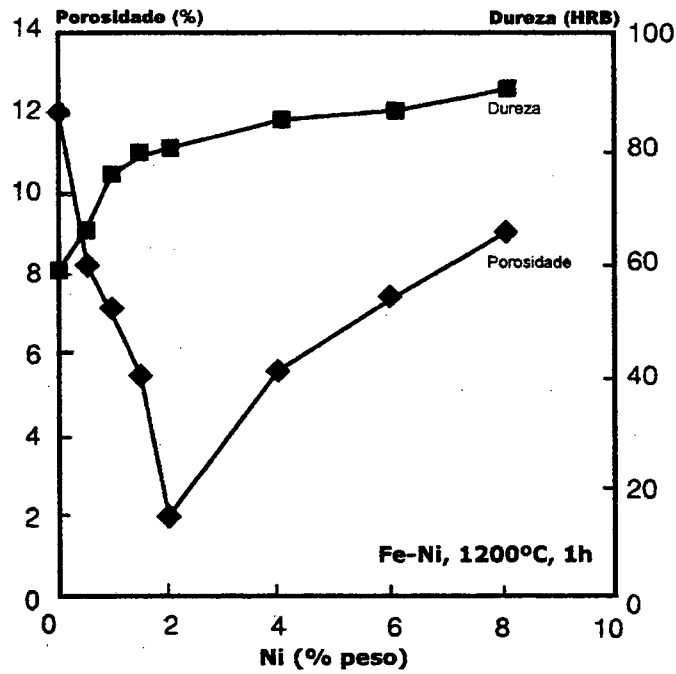


Figura 4.3 - Porosidade residual e dureza em função do teor de níquel (Zhang & German, 1991).

A densificação em misturas de pós de ferro e níquel carbonila durante a sinterização é um fenômeno pouco estudado. Na Figura 4.4 é mostrado o resultado de um estudo dilatométrico realizado com ligas ferro-níquel injetadas, para composições de 0, 2 e 8 % de níquel.

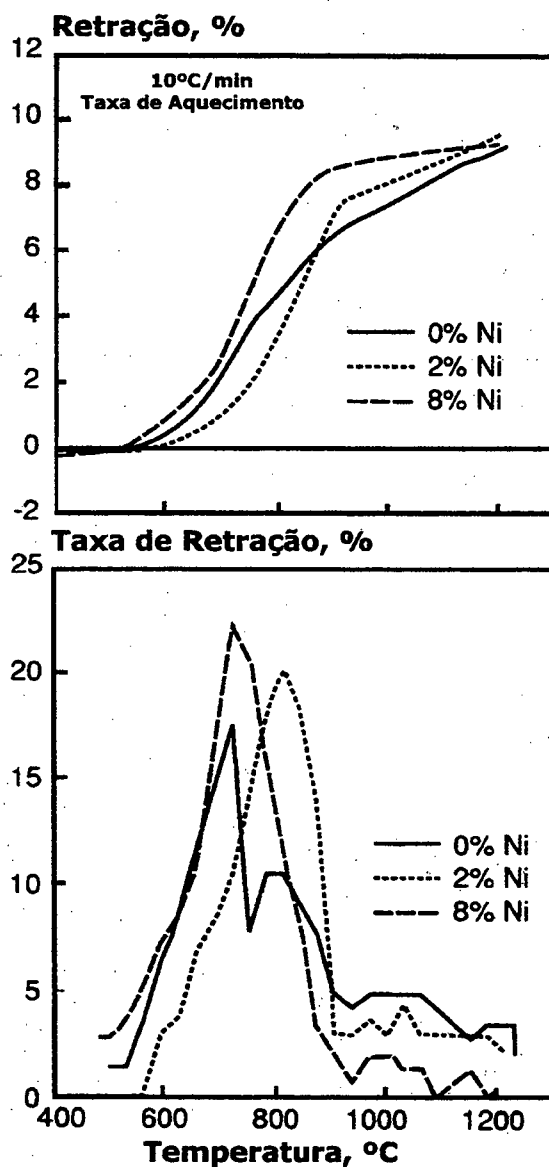


Figura 4.4 - Ensaio dilatométrico de ligas ferro-níquel injetadas (Zhang & German, 1991).

De acordo com Zhang & German (1991), a sinterização pode ser dividida dentro de três estágios (Figura 4.4): (i) no campo do ferro alfa, aproximadamente abaixo de 740 °C, a taxa de densificação é grande e aumenta com a temperatura, como esperado para um processo termicamente ativado; (ii) dentro do campo de fases misturadas ($\alpha+\gamma$), a taxa de densificação

decrece devido à baixa difusividade inerente da austenita. A taxa decrece ainda mais no campo do ferro gama, acima de aproximadamente 900 °C; (iii) no estágio intermediário de sinterização, a taxa de densificação aumenta com a elevação do teor de níquel, mas no estágio final da sinterização a taxa decrece com o aumento do teor de níquel.

Ainda segundo Zhang & German (1991), existe uma contribuição para a densificação promovida pelo gradiente químico no estágio intermediário da sinterização. No entanto, nesta situação específica, as partículas de níquel são maiores do que as de ferro ($\text{Fe} = 4 \mu\text{m}$ e $\text{Ni} = 9 \mu\text{m}$), o que, segundo os autores, resulta em uma microestrutura heterogênea com diferentes tensões de retração, que restringe a densificação nas vizinhanças da matriz de ferro. Conseqüentemente, o estágio final da densificação é retardado em áreas ricas em níquel, o que explica o decréscimo no estágio final da taxa de densificação com o aumento do teor de níquel. De acordo com Zhang & German (1991), isto explica também o porque das ligas com teores de níquel acima de 2 % apresentarem um gradativo aumento na porosidade residual (Figura 4.3).

Diversos estudos têm sido realizados com as ligas Fe-Ni injetadas. Hwang & Hsiao (1992) estudaram o efeito da adição do níquel nas propriedades mecânicas de componentes injetados, utilizando pós recobertos e pós elementares, com o teor de níquel variando de 0 a 8 % em peso. A temperatura de sinterização empregada foi 1200 °C com o tempo de patamar isotérmico variando de 1 a 3 horas e a atmosfera utilizada foi hidrogênio. Os resultados mostraram que o maior nível de densificação (97,4 % da densidade teórica) foi obtido para um teor de 6 % de níquel, enquanto que a liga com 8 % de níquel apresentou os maiores valores para resistência à tração e dureza. Estes resultados foram alcançados utilizando-se pós recobertos.

Zhang & German (1992) pesquisaram os efeitos da homogeneização e da microestrutura sobre as propriedades de ligas Fe-2Ni injetadas. Nessa pesquisa foram utilizados pós elementares e diversas temperaturas de sinterização, como pode ser visto na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados da sinterização isotérmica (Fe-2Ni, 90%N₂+10%H₂, 1 hora, 10 °C/min)
(Zhang & German, 1992)

Temperatura de sinterização (°C)	680	780	880	980	1050	1180	1200	1250
Densidade (g/cm ³)	6,40	7,05	7,38	7,42	7,45	7,47	7,54	7,60
Carbono (%)	---	---	0,09	0,71	0,92	0,93	0,91	0,95
Resistência à tração (MPa)	---	---	---	---	420	628	630	650
Redução na área (%)	---	---	---	---	14	8	6	5
Dureza (HRB)	---	0	12	45	70	80	81	88
Tamanho de grão (μm)	---	5	10	20	30	36	42	58

Os resultados apresentados mostram que a densidade dos componentes aumentou com a temperatura de sinterização, excedendo 96 % da densidade teórica para temperatura de 1250 °C, enquanto que a resistência à tração praticamente não foi afetada para temperaturas de sinterização acima de 1180 °C. Um outro dado apresentado é a quantidade percentual de carbono residual contido nos componentes sinterizados. Como pode ser visto, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a quantidade de carbono tende a aumentar também. Esse carbono residual é proveniente, segundo os autores, tanto dos pós utilizados (o pó de ferro apresentava 0,8 % C e o pó de níquel 0,05 % C), como também do ligante contido no componente injetado, que difundiu para a matriz. Ho & Lin (1995) mostraram que, controlando as variáveis de processo durante a remoção térmica do ligante é possível obter teores variando de 30 ppm até 1,2 % de carbono (em massa) e que teores tão altos quanto 4,9 % de carbono residual (em massa) foram encontrados em componentes injetados após a sinterização.

Em uma outra pesquisa, Lin *et al.* (1990) também estudaram as propriedades mecânicas de ligas Fe-2Ni injetadas. Neste trabalho, as temperaturas de sinterização empregadas foram 900 °C e 1250 °C e foram estudadas as influências da remoção do ligante e do ciclo de sinterização sobre as propriedades mecânicas dos componentes sinterizados. A máxima densidade encontrada foi 7,84 g/cm³, o que corresponde a uma densidade superior a 99,00 % da densidade teórica desta liga. Para a resistência a ruptura, o máximo valor encontrado foi 648 MPa e a dureza máxima foi 91 HRB. Esses valores de resistência à ruptura e dureza foram influenciados pelo carbono residual contido nos componentes sinterizados, que foi 1,30 %. Neste caso, o pó de ferro utilizado apresentava um teor de 0,89 % C e o pó de níquel 0,05 % C, podendo-se concluir que, novamente houve difusão do carbono proveniente do ligante orgânico para a matriz. A atmosfera

empregada neste estudo foi uma mistura de argônio (50 %) e hidrogênio (50 %) e as taxas de aquecimento empregadas foram 0,2 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min.

Zhang & German (1991) em uma outra pesquisa, utilizaram misturas de pós elementares variando o teor de níquel entre 0 e 8 %. Utilizou-se uma temperatura de sinterização de 1200 °C e um tempo de patamar isotérmico de 1 hora. A atmosfera empregada foi uma mistura de 75 % de nitrogênio e 25 % de hidrogênio e os principais resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Densidade e propriedades mecânicas do Fe e da liga Fe-2%Ni sinterizada a 1200 °C, 1h, 10 °C/min
(Zhang & German, 1991)

Níquel (% massa)	Densidade (g/cm ³)	Carbono (% massa)	Ductilidade (%)	Resistência à tração (MPa)	Dureza (HRB)
0	6,85	0,0	30	210	0
0	6,85	0,9	4	380	58
2	7,70	0,0	52	305	26
2	7,65	0,9	8	720	80

Segundo estes pesquisadores, as propriedades da liga Fe-2Ni são superiores àquelas apresentadas pelo ferro, tanto com carbono quanto na sua ausência. Para a liga Fe-2Ni existe ainda um substancial aumento na densidade, resistência, dureza e ductilidade quando comparado com o ferro em qualquer nível de carbono. Ainda segundo os autores, para a condição em que se tem 2 % Ni e 0,9 % C, os valores encontrados para as propriedades demonstram a existência de um efeito combinado entre o níquel e o carbono. O menor nível de carbono nesse estudo foi obtido pelo processamento em hidrogênio puro.

Bhave *et al.* (1988) analisaram a resistência à ruptura, resistência ao escoamento e o alongamento de ligas Fe-Ni injetadas e compactadas. Foram estabelecidas relações entre a densidade dos componentes sinterizados e as diferentes propriedades analisadas e os resultados encontrados foram comparados com as propriedades de materiais produzidos por metalurgia convencional. A liga estudada tinha 0,27 % C, 1,7 % Ni e 0,5 % Mo. Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados encontrados por neste estudo.

Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas para ligas Fe-Ni
(Bhave *et al.*, 1988)

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao escoamento (MPa)	Alongamento (%)
FN-0200 (P/M)	172	117	1,5
FN-0205 (P/M)	276	172	1,5
Fe-Ni (MIM)	377	183	22,2
Aço 1020 convencional	395	295	36,5

(P/M) – Powder Metallurgy

(MIM) – Metal Injection Molding

Baseados nos resultados, os autores concluíram que os materiais produzidos através da moldagem de pós por injeção apresentaram propriedades superiores às daquelas dos materiais processados por metalurgia do pó convencional (P/M) e, em alguns casos, comparáveis aos materiais obtidos por metalurgia convencional.

Kyogoku *et al.* (1995) estudaram os efeitos da temperatura de remoção do ligante sobre a microestrutura de componentes sinterizados de ligas Fe-Ni produzidos por moldagem por injeção, o efeito do tempo de sinterização na microestrutura resultante e o efeito da microestrutura sobre as propriedades mecânicas dos componentes sinterizados. As amostras foram feitas de misturas de pós elementares e o teor de níquel foi 4 e 8 % em massa. Neste estudo, a remoção do ligante foi realizada ao ar nas temperaturas de 240 °C, 250 °C e 260 °C. A sinterização foi realizada sob vácuo na temperatura de 1250 °C, e os tempos de patamar isotérmico adotados foram 30, 90 e 240 minutos. Pó de grafite foi adicionado nos teores de 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 g por 100 g de ferro para as ligas estudadas. Concluiu-se que as condições de remoção do ligante afetam consideravelmente a microestrutura do componente sinterizado. Para as amostras que foram submetidas à remoção térmica a 240 °C a microestrutura resultante após a sinterização apresentou ferrita e perlita, enquanto que nas amostras que utilizaram a temperatura de 260 °C foram encontrados ferrita e alguns traços de óxido na matriz. De acordo com os autores, a perlita encontrada para o ciclo de remoção térmica a 240 °C foi resultante da reação do carbono contido no ligante com o ferro. Nessa condição, o carbono residual encontrado foi de 0,17 % (em massa). Já para o ciclo de remoção térmica que utilizou 260 °C, o óxido se tornou mais estável por causa da falta de carbono. O teor de carbono encontrado nesta condição de

remoção foi 0,002 % (em massa). Jinushi *et al.* (1996) mostraram que, quando a etapa de remoção do ligante se processa ao ar, existe uma temperatura crítica acima da qual se formam óxidos nos componentes sinterizados, e que essa temperatura depende dos teores de carbono e oxigênio presentes durante o ciclo de remoção térmica.

Kyogoku *et al.* (1995) concluíram também que as condições de sinterização afetam a microestrutura dos componentes sinterizados e que o tempo influencia consideravelmente nos tamanhos dos grãos e dos poros resultantes. Para o menor tempo de sinterização, a morfologia do poro apresentou-se irregular, e, à medida que o tempo foi aumentado, a quantidade de poros diminuiu e apresentou uma nítida tendência a esferoidização. Em termos de microestrutura, eles mostraram que a quantidade relativa de óxido decresceu com o aumento do tempo de sinterização, para uma temperatura de remoção de ligante de 260 °C. Já para os grãos resultantes, quanto maior o tempo de sinterização empregado, maior o tamanho de grão, independente da temperatura de remoção de ligante empregada.

Com relação às propriedades mecânicas, Kyogoku *et al.* (1995) concluíram que a resistência à tração para a liga Fe-4Ni decresce linearmente com o volume de poros, enquanto que a resistência ao escoamento desta liga não é afetada.

Zhang *et al.* (1990b) estudaram a influência da temperatura de sinterização sobre as propriedades mecânicas da liga Fe-2Ni produzida através da moldagem por injeção. A mistura foi feita a partir de pós elementares, sendo que o pó de ferro continha 0,8 % de carbono em massa, enquanto que o pó de níquel possuía 0,05 %. As temperaturas empregadas na sinterização foram 1180 °C, 1200 °C e 1250 °C e o tempo de patamar isotérmico foi de 60 minutos. A atmosfera utilizada foi uma mistura de 90 % nitrogênio e 10 % hidrogênio, e a taxa de aquecimento foi 10 °C/min. Os principais resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas em função da temperatura de sinterização para liga Fe-2Ni (Zhang *et al.*, 1990b)

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Estricção (%)	Dureza (HRB)	Carbono residual (% massa)
1180	7,47	650	9	85	0,94
1200	7,57	643	7	87	0,93
1250	7,65	695	7	88	0,95

De acordo com os autores, temperaturas de sinterização mais elevadas são benéficas para o aumento da densidade, dureza e resistência à tração. No entanto, o aumento na temperatura de sinterização engrossa o grão de austenita, levando a grandes placas de perlita e também a um largo espaçamento interlamelar, o que contribui consideravelmente para o decréscimo da ductilidade dos componentes sinterizados. As amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas mostraram uma microestrutura constituída de uma mistura de ferrita rica em níquel (com baixa microdureza) e perlita saturada (com alta microdureza). Para as amostras sinterizadas em 1180 °C, a perlita apresentou pequeno espaçamento interlamelar e finas placas de cementita, além de dureza maior do que a da perlita resultante da sinterização em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, as amostras sinterizadas em 1180 °C comportaram-se como uma liga multi-fase, em que a fase dútil permitiu uma maior deformação plástica e a fase dura atuou como uma barreira à deformação.

Hwang *et al.* (1993) estudaram a possibilidade de se aumentar o nível de densificação do ferro através da introdução de elementos de liga como níquel e cobre na forma de pós recobertos, como também através da introdução de titânio que se encontrava presente no ligante polimérico. A temperatura de sinterização utilizada foi 1200 °C e o tempo mantido no patamar isotérmico foi 60 minutos. Como atmosfera utilizou-se hidrogênio e a taxa de aquecimento foi 10 °C/min. Os resultados encontrados por estes autores estão mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Retração dimensional e densidade do Fe, Fe-8Ni e Fe-8Cu
(Hwang *et al.*, 1993)

Ligante	L	H	H	L
Tipo de metal	Fe	Fe	Fe-8Ni	Fe-8Cu
Retração dimensional após a pré-sinterização (%)	6,1	1,4	2,3	6,3
Retração dimensional após a sinterização (%)	14,5	16,4	16,7	16,0
Densidade (%)	90,2	95,3	97,1	95,1

L – Ligante com polietileno de baixa densidade

H – Ligante com polietileno de alta densidade

Um aumento de 5 % na densificação e, em alguns casos até maior, foi obtido pela simples mudança do sistema de ligante empregado ou pela adição de níquel ou cobre. Segundo os

autores, esse aumento de densidade acontece porque os elementos de liga níquel e cobre e os óxidos resultantes do ligante impedem a difusão superficial, reservando a energia de superfície da partícula para ativar os mecanismos de densificação.

4.2. O Sistema Fe-P

O desenvolvimento de aços sinterizados contendo fósforo remonta aos anos 30. No entanto, o uso industrial do fósforo como um elemento de liga só passou a representar alguma importância prática por volta de 1970 (Lindskog *et al.*, 1977).

Segundo James (1994), componentes feitos de ligas de fósforo exibem uma boa combinação de resistência à tração, ductilidade e energia de absorção de impacto. Engdahl (1988) coloca que os aços sinterizados ligados ao fósforo são normalmente caracterizados por uma combinação fora do comum de resistência e ductilidade. Entretanto, Lindskog & Carlsson (1972) mostram que a adição do fósforo em grandes teores aumenta a retração durante a sinterização a um grau tal que as tolerâncias dimensionais dos componentes sinterizados podem se tornar adversamente comprometidas. A retração em alguns casos é de uma magnitude tão alta que o alcance de tolerâncias muito estreitas torna-se muito difícil e, em alguns casos, impossível.

De acordo com Lindskog & Carlsson (1972), o efeito positivo da introdução do fósforo nas propriedades mecânicas dos aços sinterizados é consequência de dois fatores:

1. ativação do processo de sinterização pela formação de fase líquida e estabilização da ferrita;
2. endurecimento substitucional do ferro.

Molinari *et al.* (1994) explica que o primeiro fator influencia a porosidade, produzindo poros bem arredondados e às vezes quase fechados, enquanto que o segundo aumenta a resistência mecânica da matriz. Bergquist (1997) afirma que a alta taxa de densificação imposta pelo fósforo leva ao arredondamento dos poros e, desta forma, reduz o nível de concentração de tensão nos componentes sinterizados.

Miura & Tokunaga (1985) estudaram separadamente os efeitos da estabilização de fase e sinterização com fase líquida sobre o arredondamento dos poros, em compactados de ferro sinterizados na presença de fósforo. Concluiu-se que a tendência ao arredondamento dos poros se deve exclusivamente a sinterização com fase líquida.

Os mecanismos de sinterização que se desenvolvem no sistema ferro-fósforo são melhor ilustrados pelo diagrama de fase Fe-P (Figura 4.5).

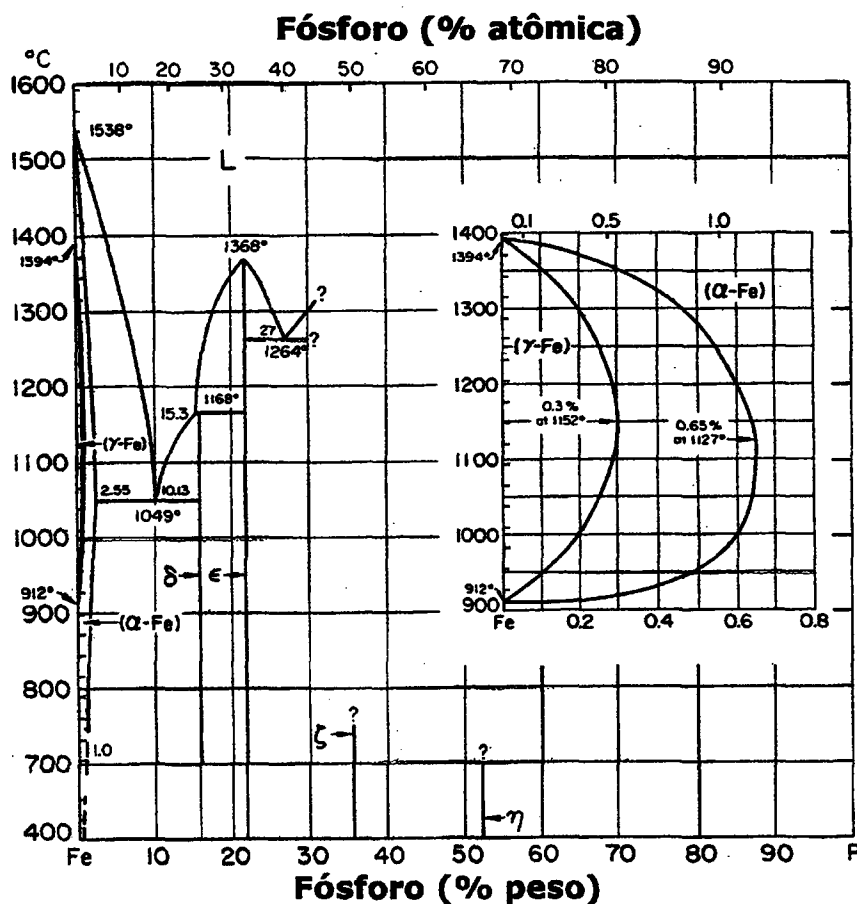


Figura 4.5 - Diagrama de equilíbrio Fe-P (*Metals Handbook*, 1973).

Conforme Lindskog *et al.* (1977), assumindo que um compactado de pó consiste de uma mistura de partículas de ferro e Fe_3P (15,6 % P em peso) com um teor de fósforo global de 0,6 %, a difusão no estado sólido do ferro-fósforo para dentro da ferrita inicia-se quando a temperatura é aumentada. Quando o compacto alcança a temperatura de 1050 °C, uma fase líquida é formada pela reação do eutético ($\text{Fe}_3\text{P} + \alpha$) \rightarrow Líquido. O líquido fundido é redistribuído por forças de capilaridade, propiciando, desta forma, uma condição favorável à difusão do fósforo para dentro das partículas de ferro. Se a temperatura durante a sinterização for mantida em 1120 °C, o líquido fundido será reduzido rapidamente do fósforo e desaparecerá, resultando somente ferrita rica em fósforo e austenita com baixo teor de fósforo.

Quando a difusão progride, as regiões de austenita diminuem em tamanho e finalmente desaparecem. O fato da sinterização se processar no campo ferrítico, tem uma profunda influência no resultado final, uma vez que a auto-difusividade do ferro é aproximadamente duas ordens de magnitude maior na ferrita do que na austenita. A alta taxa de sinterização leva a poros arredondados e é acompanhada por uma substancial retração dimensional nos compactados.

Em termos de propriedades mecânicas, James (1985) mostra que o fósforo é um dos mais potentes endurecedores do ferro através de solução sólida substitucional, como pode ser visto na Figura 4.6.

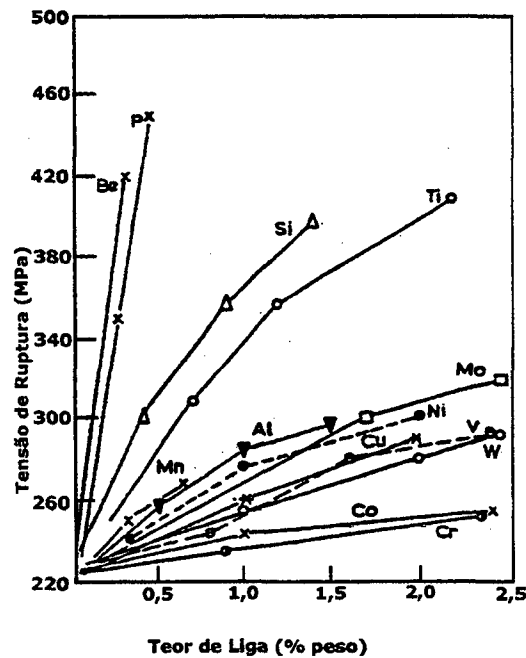


Figura 4.6 - Efeito endurecedor do fósforo no ferro (James, 1985).

Um ponto muito importante a ser considerado na sinterização de componentes com fósforo é o tamanho de partícula do aditivo. James (1994) afirma que as partículas de ferro-fósforo a serem adicionadas devem ter um tamanho menor do que 20 μm e, preferencialmente, abaixo de 10 μm . Ele acrescenta ainda que partículas grossas resultam numa drástica redução nos valores da energia de absorção de impacto e alongamento dos componentes sinterizados. Miura & Tokunaga (1985) concluíram que o tamanho da porosidade residual contida nos componentes sinterizados depende do tamanho do portador de liga adicionado e da pressão de compactação empregada.

Entretanto, Lindskog *et al.* (1977) afirmam que quando o tamanho de partícula do ferro-fósforo é muito pequeno, o teor de fósforo contido no mesmo é absorvido pela difusão no estado sólido, antes do material atingir a temperatura de 1050 $^{\circ}\text{C}$, o que pode impedir a formação de fase líquida.

Dentro do campo específico da moldagem de pós por injeção, o fósforo ainda é um elemento muito pouco utilizado. Zhang *et al.* (1990c) estudaram a introdução dos elementos molibdênio, boro, níquel e fósforo ao ferro, bem como o efeito destes elementos sobre as

propriedades mecânicas das ligas sinterizadas. A remoção do ligante foi feita através de extração térmica sob fluxo de hidrogênio e a sinterização foi realizada a 1250 °C, também sob atmosfera de hidrogênio. A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C/min e as ligas foram formadas a partir de pós elementares. O tamanho médio de cada partícula de pó está apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Tamanho de partícula para os elementos Fe, Ni, B, P e Mo (Zhang *et al.*, 1990c)

Elemento	Tamanho médio (μm)
Ferro	< 10
Níquel	20
Boro	5
Fósforo	42
Molibdênio	11

Foram estudadas 16 composições diferentes de ligas e os resultados mais significativos com relação às propriedades mecânicas foram encontrados com os sistemas apresentados na Tabela 4.7. O percentual de carbono apresentado nas ligas, segundo os autores, foi introduzido através do ferro.

Tabela 4.7 – Especificação das ligas e resumo das propriedades mecânicas (Zhang *et al.*, 1990c)

C	Mo	B	Ni	P	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
0,8	3,0	0,3	2,4	0,2	833	1,1
0,8	0,0	0,1	3,0	0,1	433	9,5

Ainda de acordo com Zhang *et al.* (1990c), através do estudo da microestrutura dos materiais, foi possível concluir que houve formação tanto de fase líquida transiente como permanente durante a sinterização das amostras.

German (1990) apresenta sucintamente os resultados encontrados para uma liga Fe-0,6 %P produzida através da moldagem por injeção. A densidade alcançou um valor da ordem de 99 % da densidade teórica enquanto a dureza encontrada foi 80 HRC. A resistência à ruptura desta liga foi 280 MPa e o alongamento 2 %. O limite de resistência ao escoamento para essa liga não foi quantificado.

4.3. O Sistema Fe-Ni-P.

O interesse pelo sistema de liga Fe-Ni-P na metalurgia do pó se dá em função das características intrínsecas que estes elementos apresentam. A adição do níquel ao ferro, como já exposto anteriormente, endurece a liga resultante através da formação de solução sólida substitucional e pela possibilidade de formação de martensita de níquel durante o resfriamento. Estes dois elementos têm solubilidade total na fase austenítica. Entretanto, as ligas ferro-níquel formadas a partir de pós elementares apresentam regiões ricas em níquel, resultantes da falta de homogeneização durante a sinterização (Metallographic Handbook – Hoeganaes Corporation, 1995). O fósforo, além de formar solução sólida substitucional quando sinterizado junto ao ferro, é um forte estabilizador da fase alfa, o que acelera o processo de sinterização. A possibilidade de formação de fase líquida durante a sinterização é um outro aspecto relevante com relação ao fósforo, como pode ser visto no diagrama Fe-Ni-P apresentado na Figura 4.7 (Raghavan, 1988). Dessa forma, a junção dos elementos níquel e fósforo ao ferro têm como objetivo principal uma melhor homogeneização das ligas durante a sinterização.

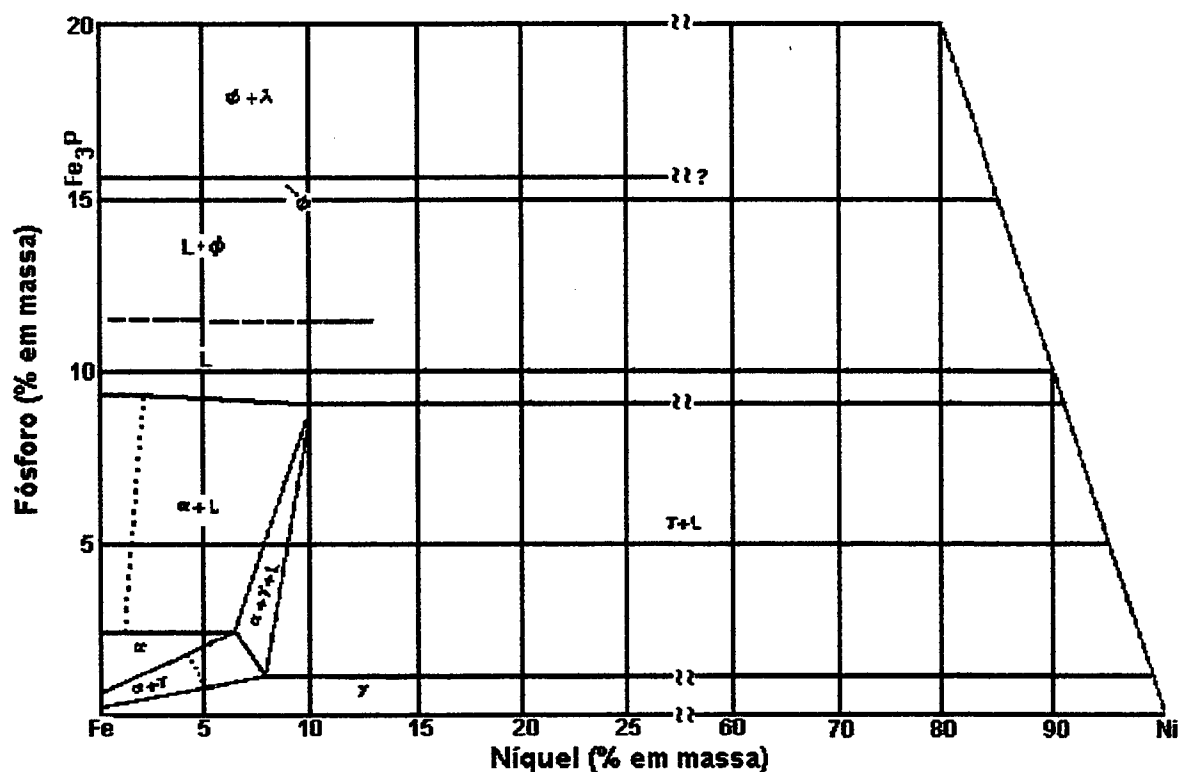


Figura 4.7 – Seção isotérmica do diagrama Fe-Ni-P a 1100 °C.

Em termos de moldagem de pós por injeção, a pesquisa com ligas Fe-Ni-P se apresenta como um campo completamente novo. Chan & Lin (1999) estudaram uma liga Fe-Ni-P produzida a partir do recobrimento químico das partículas de ferro com níquel e fósforo. A quantidade de pó metálico contido na mistura foi 48 % e a remoção do ligante realizou-se em duas etapas: a primeira etapa através de extração em solvente e a segunda foi realizada durante o ciclo de sinterização. A temperatura de sinterização isotérmica variou entre 900 °C e 1250 °C, enquanto que o tempo foi mantido constante em 60 minutos. A atmosfera utilizada durante a sinterização foi hidrogênio e a composição nominal da liga sinterizada foi Fe-2,2%Ni-1,8%P.

Os autores estudaram as propriedades magnéticas das ligas sinterizadas e algumas propriedades mecânicas, como dureza e resistência à ruptura. A evolução da microestrutura com a temperatura de sinterização foi avaliada e foram encontrados grandes grãos com segregação de segunda fase em contorno de grão. À medida que a temperatura de sinterização foi elevada, maior foi o tamanho do grão e a densidade final. A variação do tamanho de grão e da densidade com a temperatura de sinterização estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Variação da densidade e tamanho de grão com a temperatura de sinterização (Chan & Lin, 1999)

Temperatura de sinterização (°C)	Densidade (g/cm ³)	Tamanho médio de grão (μm)
1050	7,62	68
1100	7,65	72
1250	7,76	92

Neste trabalho, segundo os autores, verificou-se que os grãos encontrados apresentaram um formato menos angular do que aqueles resultantes da sinterização com Fe₃P e não foram observadas microtrincas na microestrutura, o que, segundo os autores, ocorre freqüentemente quando se usa esse portador de liga.

Com relação às propriedades mecânicas, a resistência à tração das ligas Fe-Ni-P sinterizadas situou-se na faixa de 108 a 156 MPa e a dureza encontrada variou entre 27 a 30 HRC. Os autores concluíram que o carbono residual contido nas amostras sinterizadas, associado à segregação dos compostos intermetálicos Fe₃P e Ni₃P nos contornos de grão comprometeram negativamente as propriedades mecânicas dos materiais sinterizados. Dessa forma, a ductilidade da liga sinterizada não foi avaliada. O teor de carbono residual foi medido

através do método de combustão (LECO CS-244) e o resultado encontrado para cada temperatura de sinterização pode ser visto na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Teor de carbono residual para ligas Fe-Ni-P em função da temperatura de sinterização (Chan & Lin, 1999)

Temperatura de sinterização (°C)	Carbono (% massa)
900	0,14
1050	0,27
1100	0,31
1250	0,24

Segundo os autores, o carbono residual encontrado nas amostras sinterizadas pode ter surgido em função tanto do teor de carbono inicial do pó de ferro (0,74 % em massa), como devido à alta quantidade de material orgânico contido no ligante.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta etapa da pesquisa tem como objetivo descrever os procedimentos usados na produção e caracterização de componentes metálicos da liga Fe-Ni-P através da moldagem de pós por injeção. A liga escolhida como referência para a realização do trabalho foi Fe-7Ni e o fósforo foi adicionado nos teores de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 % (em peso), na forma de portador de liga Fe_3P . Para maior suporte do ponto de vista da caracterização dos materiais, foram ainda produzidas as ligas Fe-0,4 %P e Fe-0,8 %P.

Depois de produzidas, as ligas foram estudadas com relação a diversos fatores, como: dilatometria, análise térmica diferencial, porosidade residual, formato do poro, tamanho médio do poro residual, densidade, retração dimensional, dureza aparente, microdureza, resistência à tração, microestrutura e fases presentes. Dessa forma, procurou-se associar as condições de sinterização empregadas com as propriedades mecânicas finais apresentadas pelas ligas, bem como a capacidade de se aumentar a taxa de densificação em componentes injetados a partir da introdução de um elemento potencialmente estabilizador da fase alfa, como o fósforo, na presença de um elemento essencialmente austenítico, como o níquel. Um outro aspecto estudado foi a possibilidade de formação de fase líquida durante a sinterização dos componentes e o seu efeito sobre a retenção de forma, retração dimensional e propriedades finais nos componentes sinterizados.

Para um melhor entendimento do trabalho como um todo, o procedimento experimental foi dividido em duas partes, sendo a primeira relativa à produção dos componentes e a segunda, a caracterização dos mesmos.

5.1. Produção dos Componentes

5.1.1. Especificação da Matéria-prima e do Carregamento Sólido

Consideram-se como matérias-primas para a realização deste trabalho os pós metálicos e os elementos constituintes do sistema ligante.

Para a formação da liga foram escolhidos pós elementares de ferro e níquel. O fósforo foi introduzido a partir do portador de liga Fe_3P , o qual contém aproximadamente 15,6 % em peso de fósforo.

A especificação dos pós está apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Especificação dos pós

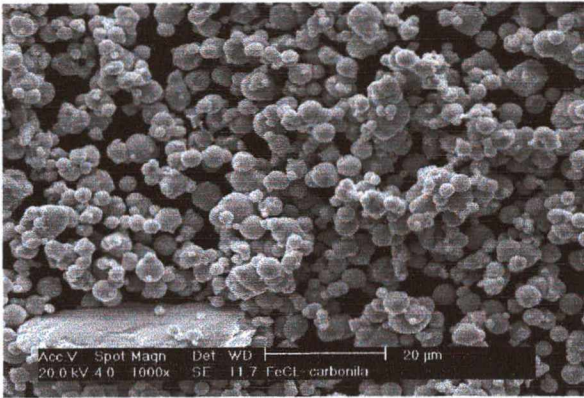
Elemento	Fabricante	Nome Comercial	Tamanho médio de partícula (µm)	Teor de carbono (%)
Ferro	Basf	CL	7,84	< 0,05
Níquel	Inco	123	8,66	< 0,05
Ferro Fósforo Fe ₃ P	Belgo Brasileira	18/325	4,74	< 0,20

A caracterização quanto ao tamanho de partícula para os pós foi realizada através de granulometria a laser. Na Tabela 5.2 é possível identificar a distribuição do tamanho de partículas.

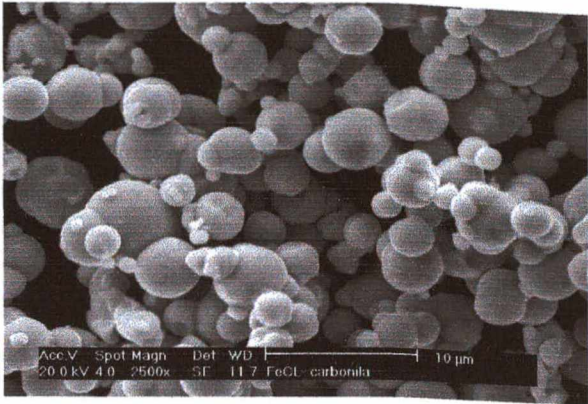
Tabela 5.2 – Distribuição do tamanho de partícula

Elemento	Distribuição de tamanho (µm)
Ferro	d ₁₀ < 3,30
	d ₅₀ < 7,87
	d ₉₀ < 17,60
Níquel	d ₁₀ < 3,29
	d ₅₀ < 8,75
	d ₉₀ < 19,24
Fe ₃ P	d ₁₀ < 1,01
	d ₅₀ < 4,90
	d ₉₀ < 9,29

Os pós de ferro e níquel utilizados foram produzidos através do processo de decomposição química carbonila, enquanto que o portador de liga Fe₃P foi produzido através de quebra e moagem. Nas Figuras 5.1 a 5.3 se apresenta a morfologia das partículas dos pós.

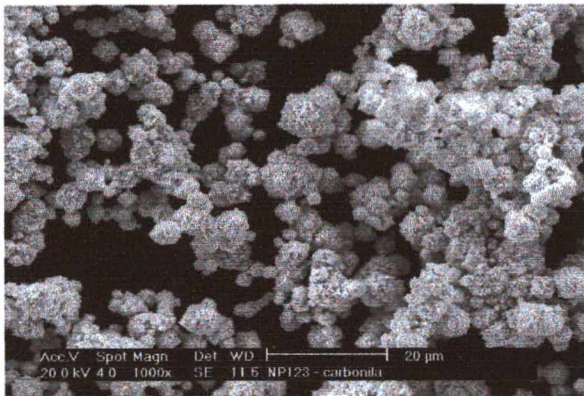


(a) MEV – 1000x

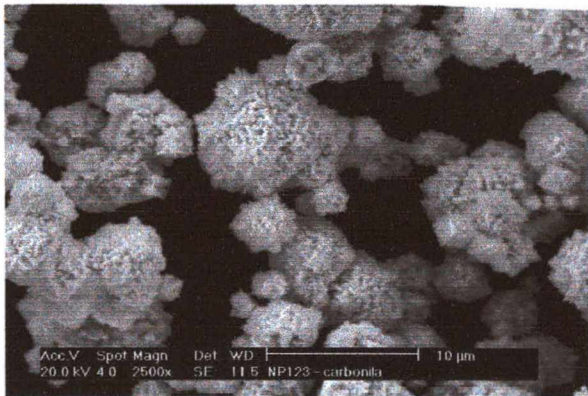


(b) MEV – 2500x

Figura 5.1 – Morfologia das partículas de ferro.

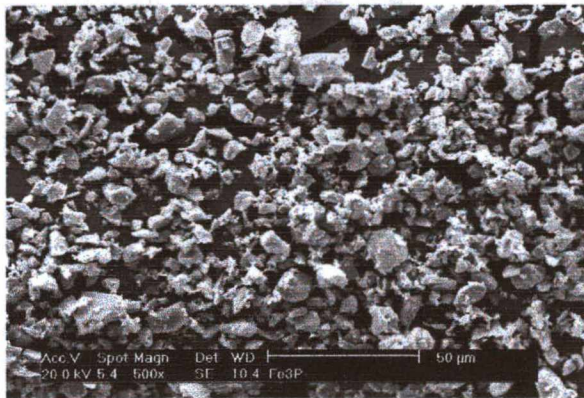


(a) MEV – 1000x

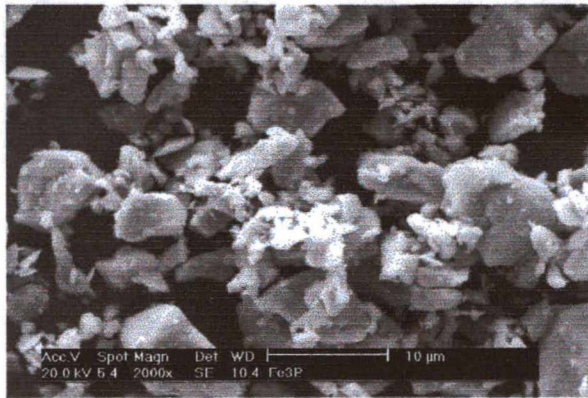


(b) MEV – 2500x

Figura 5.2 – Morfologia das partículas de níquel.



(a) MEV – 500x



(b) MEV – 2000x

Figura 5.3 – Morfologia das partículas de Fe₃P.

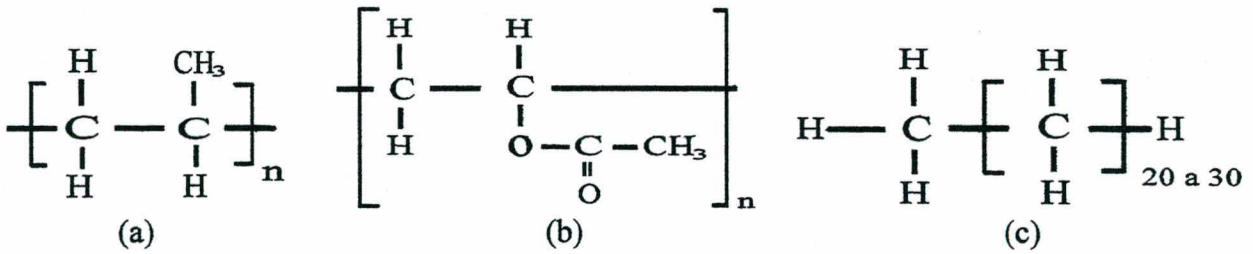
O carregamento sólido especificado foi 91,50 % em massa de pó metálico para 8,50 % de ligante, o que corresponde a aproximadamente 55,00 % em volume de pó metálico para 45,00 % de ligante.

O sistema ligante escolhido foi do tipo multicomponente e os elementos utilizados foram polipropileno, acetato de vinil etileno (EVA) e parafina. Na Tabela 5.3 consta a porcentagem em massa de cada componente no sistema ligante.

Tabela 5.3 – Composição do ligante

Elemento	(%) em massa da mistura	(%) do elemento no ligante
Polipropileno	3,63	42,71
Parafina	3,47	40,82
Acetato de vinil etila	1,40	16,47
Total	8,50	100,00

A estrutura molecular dos elementos que compõem o sistema ligante pode ser vista na Figura 5.4.



5.4 – Estrutura molecular do polipropileno (a), EVA (b) e parafina (c).

5.1.2. Preparação das Misturas

Os parâmetros para a preparação das misturas foram os mesmos para todas as ligas estudadas. O procedimento consistiu na realização de pré-mistura mecânica dos componentes metálicos juntamente com a parafina, uma vez que esta se apresentava na forma de pó. Essa pré-mistura foi realizada por 60 minutos a 30 rpm, visando atingir um maior nível de homogeneização na massa de pó metálico.

A mistura do polipropileno e EVA com a carga de pó metálico foi realizada em misturador do tipo sigma, na temperatura de 160 °C por 30 minutos, a 60 rpm. Esse procedimento foi repetido por três vezes em condições idênticas, com o objetivo de obter-se um maior grau de homogeneização da massa. Tanto o EVA como o polipropileno apresentavam-se na forma de *pellets*, apropriados para o processo de injeção de polímeros.

A quantidade de cada elemento (em massa e em volume) contido na mistura pode ser visto na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Quantidade de cada elemento na mistura

Liga	Elemento											
	Fe		Ni		Fe ₃ P		PP ^(*)		EVA ^(**)		PF ^(***)	
	(g)	(cm ³)	(g)	(cm ³)	(g)	(cm ³)	(g)	(cm ³)	(g)	(cm ³)	(g)	(cm ³)
Fe-7Ni	1354,76	172,14	101,97	11,46	—	—	57,79	64,21	22,29	23,71	55,24	67,37
Fe-7Ni-0,2P	1330,98	169,12	101,58	11,41	18,61	3,07	57,57	63,97	22,20	23,62	55,03	67,11
Fe-7Ni-0,4P	1307,39	166,12	101,20	11,37	37,07	6,11	57,35	63,72	22,12	23,53	54,82	66,86
Fe-7Ni-0,6P	1283,97	163,15	100,81	11,33	55,39	9,13	57,13	63,48	22,04	23,44	54,62	66,61
Fe-7Ni-0,8P	1260,73	160,19	100,43	11,28	73,58	12,12	56,92	63,24	21,95	23,35	54,41	66,35
Fe-0,4P	1397,26	177,54	—	—	36,77	6,06	56,89	63,21	21,94	23,34	54,38	66,32
Fe-0,8P	1350,30	171,58	—	—	72,99	12,02	56,46	62,74	21,78	23,17	53,98	65,82

(*) PP – Polipropileno; (**) EVA – Acetato de vinil etila; (***) PF – Parafina

Em termos apenas de pó metálico, à medida que o teor de fósforo aumenta há um aumento relativo na quantidade do portador de liga Fe₃P e uma diminuição na quantidade de ferro puro, o que pode ser mais claramente percebido através da Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Composição nominal das ligas

Composição em massa (%)	Composição volumétrica (%)		
	Fe	Ni	Fe ₃ P
Fe-7Ni	93,76	6,24	—
Fe-7Ni-0,2P	92,11	6,22	1,67
Fe-7Ni-0,4P	90,48	6,19	3,33
Fe-7Ni-0,6P	88,86	6,17	4,97
Fe-7Ni-0,8P	87,25	6,15	6,60
Fe-0,4P	96,70	—	3,30
Fe-0,8P	93,45	—	6,55

5.1.3. Moldagem dos Componentes

Após a preparação das misturas nas suas proporções adequadas, a etapa seguinte do processo foi à moldagem. O componente escolhido para ser injetado foi o corpo-de-prova de tração especificado conforme a norma MPIF Standard 50 (*Method for Preparation and Evaluation Metal Injection Molded Debound and Sintered Tension Test Specimens – Small MIM Tensile*) (*Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*, 1998). Na Figura 5.5 pode ser vista a geometria do corpo-de-prova empregado neste trabalho.

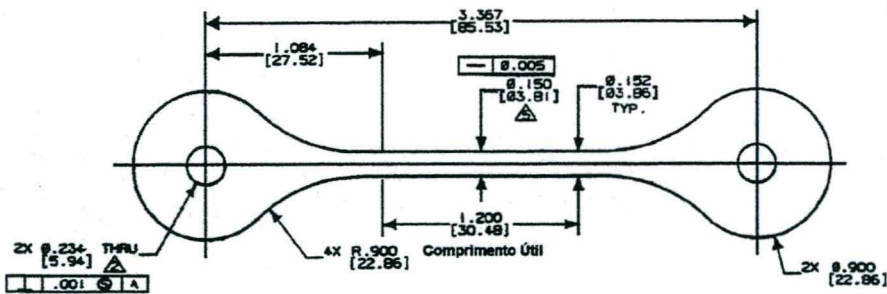


Figura 5.5 – Desenho esquemático do corpo-de-prova.

A máquina utilizada para a moldagem foi uma Arburg 320S com força de fechamento de 50 toneladas e os principais parâmetros empregados durante o processo de injeção estão descritos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Parâmetros de moldagem

Pressão de injeção (MPa)	100 a 120
Pressão de recalque (MPa)	40 a 60
Temperatura de injeção (°C)	190

Após a injeção, cada componente foi identificado e pesado, ficando comprovado um peso médio de 18,00 g para o corpo-de-prova na condição injetado (a verde).

5.1.4. Remoção do Ligante

Uma vez que o sistema ligante utilizado foi do tipo multicomponente, a remoção do mesmo foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na exposição dos componentes a um solvente químico, enquanto que a segunda foi realizada através de degradação térmica. Essa remoção seletiva do ligante teve como meta principal aumentar a taxa de remoção de matéria orgânica do componente injetado.

A etapa de remoção química compreendeu duas fases, onde se utilizou como solvente químico hexano aquecido a 50 °C. Na primeira fase os componentes foram expostos ao vapor de hexano por um período de 120 minutos e, em seguida, imersos no hexano aquecido por 240 minutos.

A utilização de dupla exposição ao hexano pode ser explicada da seguinte forma: na exposição ao vapor formam-se os primeiros poros resultantes da degradação da parafina pelo solvente e em seguida, quando o componente é submetido à imersão no líquido, o solvente penetra mais facilmente na parte central, devido aos canais porosos já existentes. Dessa forma, retira-se uma primeira parte da carga de matéria orgânica sem comprometer a integridade estrutural dos componentes. Na Figura 5.6 pode ser visto o componente na condição injetado, enquanto na Figura 5.7 se apresenta o componente após a realização da remoção química no hexano.

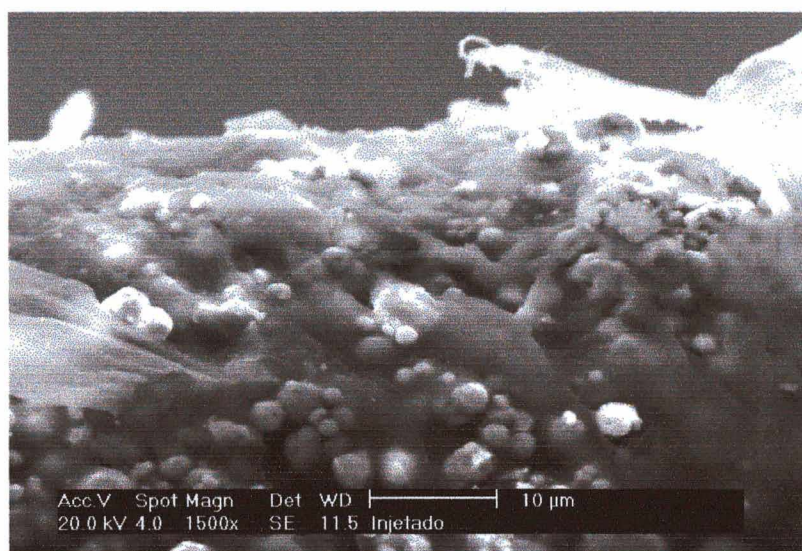


Figura 5.6 – Componente injetado.

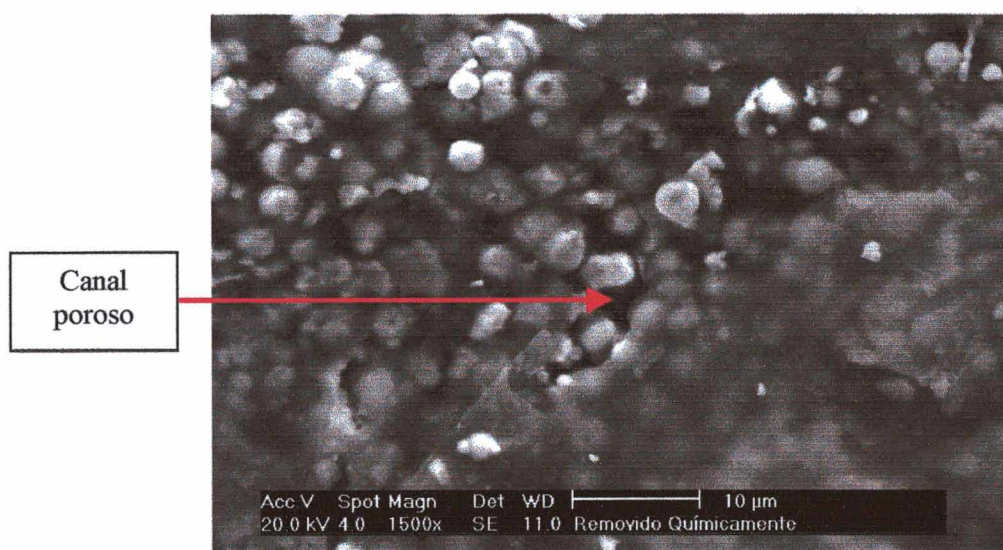


Figura 5.7 – Componente após completa remoção química.

O efeito do solvente químico sobre o componente injetado pode ser perfeitamente visualizado através dos canais porosos existentes na Figura 5.7.

Para a remoção dos materiais orgânicos restantes foram utilizados dois ciclos diferentes. O primeiro foi realizado em forno tubular, sob condições controladas de aquecimento e alto fluxo de hidrogênio, conforme esquematizado na Figura 5.8. O primeiro patamar realizado a 450 °C teve por objetivo garantir a eliminação da carga de matéria orgânica contida na massa, enquanto que o segundo patamar a 600 °C foi realizado com o intuito de pré-sinterizar os componentes e proporcionar, dessa forma, condições de manuseio dos mesmos na etapa subsequente do processo.

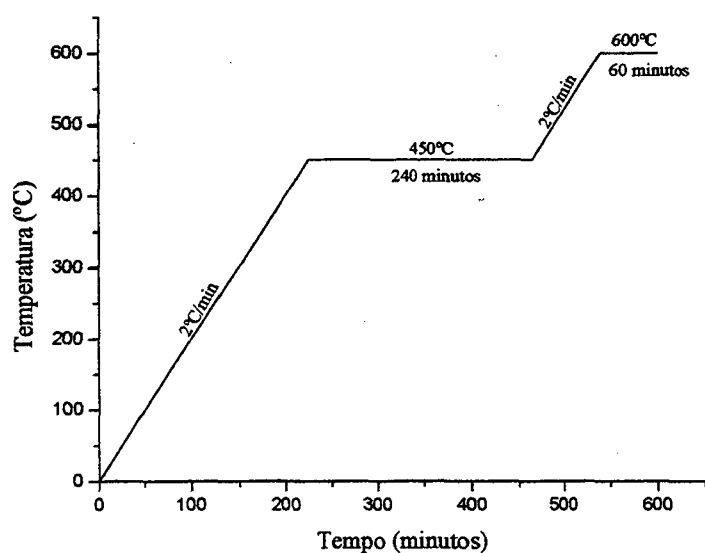


Figura 5.8 - Ciclo de remoção térmica utilizando-se H₂.

A temperatura escolhida para a realização do primeiro patamar no ciclo de remoção térmica sob fluxo de hidrogênio foi estabelecida a partir de ensaios de perda de massa (TG), conforme pode ser observado na Figura 5.9.

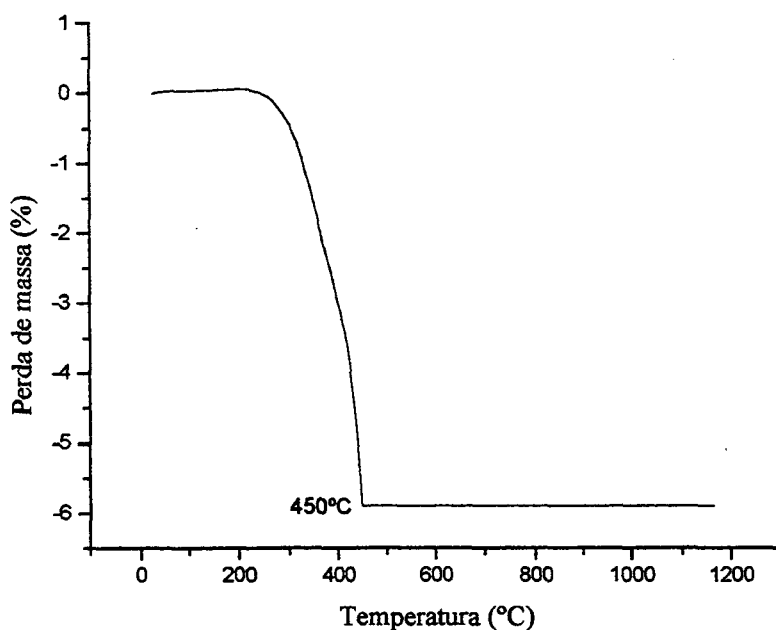


Figura 5.9 – Perda de massa para liga Fe-7Ni-0,6P.

O segundo ciclo de remoção térmica utilizado consistiu na oxidação dos componentes na temperatura de 250 °C, por um período de 30 horas. Nesse ciclo foi utilizado um forno industrial com insuflamento constante de ar atmosférico para dentro do mesmo.

É necessário esclarecer que foram utilizados dois ciclos diferentes de remoção térmica, ou seja, uma parte dos componentes foi submetida à remoção sob hidrogênio e outra foi submetida a oxidação ao ar.

Finalizada a etapa de remoção de ligante, os componentes foram pesados para a avaliação da perda de ligante.

5.1.5. Sinterização dos Componentes

As condições de sinterização utilizadas estão mostradas na Tabela 5.7. A sinterização dos componentes foi realizada em forno de câmara tubular, sob fluxo constante de hidrogênio pré-purificado (99,999 %), com exceção da condição D, que foi realizada em forno industrial sob atmosfera conjunta de argônio e hidrogênio. Em todas as condições empregadas utilizou-se a pressão atmosférica.

Tabela 5.7 – Condições de sinterização empregadas

Condição	Temperatura isotérmica (°C)	Tempo de patamar (minutos)
A1	980	10
A2	980	60
A3	980	240
B1	1120	10
B2	1120	60
B3	1120	240
C	1200	60
D	1250	180

A taxa de aquecimento média utilizada para as condições de sinterização A, B e C foi de 5 °C por minuto, enquanto que a taxa de resfriamento variou entre 40 e 50 °C por minuto para as amostras sinterizadas nas condições A e B. Para as amostras sinterizadas no ciclo C a taxa de resfriamento ficou entre 20 e 30 °C por minuto.

Para as condições de sinterização A e B foi utilizada câmara tubular de aço inoxidável AISI 310, enquanto que para a condição C foi utilizada câmara tubular de alumina (Al_2O_3).

O controle da temperatura foi realizado através de termopar cromel-alumel (tipo K) acoplado a um termômetro digital com resolução de 0,1 °C até 199,9 °C e 1 °C na faixa de 200 a 1300 °C. A incerteza do termômetro é dada como $\pm 0,6 \%$ da leitura + 2 °C a 1300 °C. É necessário ressaltar que a extremidade do termopar ficou posicionada intracâmara sobre a região central dos componentes durante todo o ciclo de sinterização.

Para efeito de avaliação do ponto de vista industrial, os componentes foram submetidos ainda a um ciclo alternativo de sinterização (ciclo D) que foi realizado em forno industrial de alta capacidade. Utilizou-se uma taxa de aquecimento média de 0,8 °C por minutos e uma temperatura isotérmica de 1250 °C. A atmosfera empregada foi uma mistura de argônio (90 %) e hidrogênio (10 %) e o resfriamento foi feito dentro do forno. O tempo médio de sinterização no ciclo industrial foi de aproximadamente 40 horas.

5.2. Caracterização dos Componentes Produzidos

5.2.1. Dilatometria

Os ensaios de análise dilatométrica foram realizados em dilatômetro com módulo informatizado acoplado. Para a realização dos ensaios utilizaram-se amostras cilíndricas com dimensões médias de 4 x 10 (diâmetro x comprimento), retiradas do canal de injeção. As amostras utilizadas foram adequadamente preparadas, de forma a que apresentassem o maior paralelismo possível entre as suas faces e antes dos ensaios as amostras foram submetidas à remoção do ligante.

Para a realização dos ensaios, utilizou-se uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e fluxo contínuo de hidrogênio pré-purificado (99,999 %). O ciclo empregado para todas as amostras consistiu no aquecimento até a temperatura de 1120 °C. Dessa forma, avaliou-se a retração dimensional para cada uma das ligas estudadas e suas particularidades com relação a possíveis transformações alotrópicas nessa faixa de temperatura.

5.2.2. Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada como ferramenta auxiliar, no sentido de se estudar a possível formação de fase líquida durante a sinterização dos componentes. A taxa de aquecimento empregada foi 5 °C por minuto e a atmosfera argônio pré-purificado (99,999 %).

Em conjunto com estes experimentos foram realizados ensaios de análise termogravimétrica (TG) com o objetivo de se acompanhar a perda de massa dos componentes orgânicos durante o aquecimento. É necessário ressaltar-se, entretanto, que os ensaios de análise térmica diferencial tiveram caráter de ferramenta auxiliar, haja vista que as condições empregadas tanto na remoção do ligante como na sinterização dos componentes foram bem diferentes daquelas utilizadas para realização dos ensaios de DTA. Para a realização destes ensaios foram utilizadas amostras na condição injetada.

5.2.3. Densidade

O método utilizado para a avaliação da densidade dos componentes sinterizados foi o da imersão em água, de acordo com a norma MPIF Standard 42 (*Method for **Determination of Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy Products** - Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*, 1998). Utilizou-se para tanto uma balança de precisão com resolução de $\pm 0,0001$ g e água destilada a temperatura ambiente como líquido de referência.

5.2.4. Retração Dimensional

A retração dimensional foi avaliada a partir da diferença encontrada entre as dimensões dos corpos-de-prova na condição a verde e sinterizado, utilizando-se como instrumento de medição um paquímetro quadrimensional com incerteza de 0,02 mm. As dimensões avaliadas foram comprimento, espessura e diâmetro da cabeça do corpo-de-prova. O resultado apresentado é a média para 6 corpos de prova sinterizados, sendo que cada dimensão foi medida 3 vezes.

5.2.5. Porosidade Residual, Formato e Tamanho Médio dos Poros

Para o estudo da porosidade residual os componentes sinterizados foram cortados para que a avaliação fosse feita na secção transversal da amostra. Em seguida, estas foram embutidas, lixadas e polidas com alumina (Al_2O_3), estando desta forma prontas para serem submetidas a caracterização.

Utilizou-se microscopia eletrônica de varredura para a aquisição das imagens, sendo estas registradas digitalmente, utilizando-se para tanto feixe de elétrons retroespalhados (*back scattered*).

A quantificação da porosidade residual foi realizada através do software de análise de imagens AnalySIS 2.11, utilizando-se o mesmo aumento para todas as amostras (400 x). Ainda com o auxílio deste software quantificou-se o tamanho médio e o formato (fator de forma) dos poros residuais contidos nas amostras sinterizadas.

5.2.6. Microestrutura

Todas as amostras sinterizadas foram submetidas à caracterização da microestrutura resultante do processo de sinterização. Para tanto, as amostras foram preparadas metalograficamente e atacadas com o reagente químico nital (solução de álcool etílico P.A. e ácido nítrico a 2 %).

Para a observação das microestruturas resultantes utilizou-se microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2.7. Análise da Composição Química

A análise da composição química foi realizada através de espectrometria de energia dispersiva (EDAX) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

Os resultados apresentados pela espectrometria de energia dispersiva possibilitaram ainda avaliar qualitativamente o grau de homogeneização alcançado pelas amostras nas suas respectivas condições de sinterização.

5.2.8. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de avaliar as fases presentes e o grau de homogeneização nos componentes sinterizados. Empregou-se um tubo de cobre com radiação $K\alpha$ igual a 1,540566 Å e as amostras foram varridas na faixa compreendida entre 15 a 90°.

5.2.9. Dureza Aparente e Microdureza

Os ensaios de dureza foram realizados de acordo com a norma MPIF Standard 43 (*Method for Determination of the Apparent Hardness of Powder Metallurgy Products - Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*, 1998). Avaliou-se a dureza para todas as condições de sinterização empregadas, e a indentação se deu diretamente na secção externa das amostras sinterizadas. A escala empregada foi Brinell.

Para os ensaios de microdureza, escolheu-se a secção transversal para a indentação, ou seja, a mesma secção onde se fez a obtenção da porosidade residual e microestrutura das amostras. Utilizou-se a norma MPIF Standard 51 (*Method for Determination of Microhardness of Powder Metallurgy Materials - Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products*, 1998) e o aparelho foi um microdurômetro Shimadzu HMV - 2000. Empregou-se uma carga de 100 gf e a escala utilizada foi Vickers.

5.2.10. Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal de ensaios MTS, de acordo com a norma ISO 82. Os corpos-de-prova tinham comprimento útil de 35,00 mm e espessura média de 3,25 mm. Nesses ensaios foram utilizados todos os corpos-de-prova sinterizados nas condições A2, B2 e D. Para cada liga foram utilizados 6 corpos-de-prova e a taxa de carregamento empregada foi 500 N/s.

5.2.11. Análise do Carbono Residual

Realizou-se a quantificação do carbono residual contido nas amostras sinterizadas através do método de combustão. O equipamento utilizado foi um LECO WR-1112 (Carbon Determinator) e o resultado encontrado é a média para 3 amostras distintas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para um melhor entendimento e clareza, a apresentação dos resultados está dividida em duas partes, de acordo com a forma de remoção térmica empregada. Assim sendo, serão apresentados inicialmente os resultados encontrados a partir da remoção térmica sob fluxo de hidrogênio e, em seguida, aqueles obtidos para os componentes submetidos ao processamento de remoção térmica por oxidação.

Antes da injeção dos corpos-de-prova foram realizados ensaios preliminares de caracterização da mistura, com o intuito de se avaliar a viscosidade da massa.

6.1. Avaliação da Viscosidade da Massa

A massa de pó metálico (ferro, níquel e ferro-fósforo) juntamente com os elementos do sistema ligante (parafina, polipropileno e acetato de vinil etileno) após a mistura, foi submetida ao ensaio de reometria capilar para avaliação da viscosidade. O ensaio foi realizado em uma unidade extrusora de rosca simples na temperatura de 180 °C, onde avaliou-se a capacidade da massa (*feedstock*) de preencher a cavidade do molde durante a etapa de injeção. Na Figura 6.1 é apresentada a curva resultante.

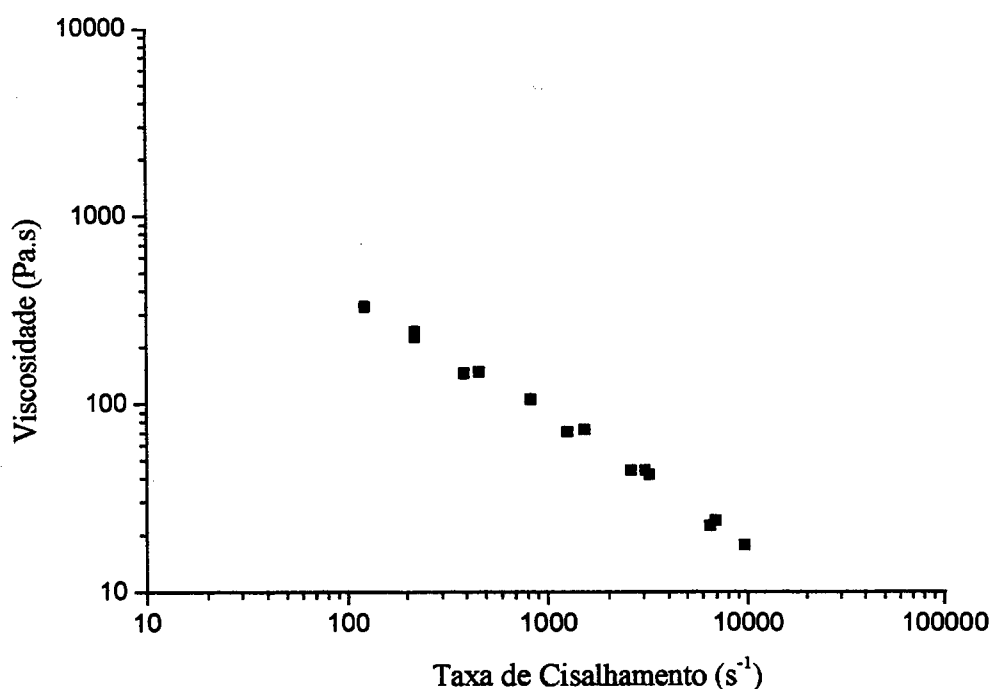


Figura 6.1- Curva de viscosidade da massa.

Como pode ser visto na Figura 6.1, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento apresentado pela curva de viscosidade é típico para a condição em que o carregamento sólido encontra-se próximo àquele considerado ótimo, o que garante que a massa (*feedstock*) tem capacidade suficiente para escoar e preencher perfeitamente a cavidade do molde quando submetido a uma taxa de cisalhamento da ordem de 100 a 10000 s⁻¹.

Esse ensaio foi realizado para todas as misturas estudadas e, como o carregamento sólido utilizado foi o mesmo para todas as ligas, a variação encontrada foi muito pequena.

6.2. Moldagem dos Componentes

Após a preparação das misturas e caracterização reológica da massa, foi realizada a etapa de moldagem. O processo de injeção foi acompanhado da imediata pesagem dos componentes, como forma de garantir maior uniformidade nas amostras. Na Tabela 6.1 estão apresentados os valores médios para a massa dos corpos-de-prova, na condição injetado, juntamente com os seus respectivos desvios-padrão.

Tabela 6.1 – Peso médio (g) e desvio-padrão para os corpos-de-prova injetados

Liga	Peso médio (g) ± desvio-padrão
Fe-7Ni	18,44 ± 0,23
Fe-7Ni-0,2P	18,54 ± 0,18
Fe-7Ni-0,4P	18,62 ± 0,18
Fe-7Ni-0,6P	18,66 ± 0,08
Fe-7Ni-0,8P	18,69 ± 0,08
Fe-0,4P	18,36 ± 0,15
Fe-0,8P	18,48 ± 0,04

6.3. Remoção Química do Ligante

A remoção química do ligante foi realizada em duas fases, sendo a primeira a exposição das amostras ao vapor de hexano por 120 minutos e a segunda a imersão das amostras no hexano aquecido a 50 °C por 240 minutos.

Na Tabela 6.2 estão apresentados os resultados com relação à perda de massa para as amostras após a remoção química do ligante.

Tabela 6.2 – Perda de massa média (%) e desvio-padrão após remoção química	
Liga	Perda de massa média (%) ± desvio-padrão
Fe-7Ni	3,83 ± 0,09
Fe-7Ni-0,2P	3,96 ± 0,11
Fe-7Ni-0,4P	3,87 ± 0,07
Fe-7Ni-0,6P	3,93 ± 0,09
Fe-7Ni-0,8P	3,82 ± 0,08
Fe-0,4P	3,90 ± 0,06
Fe-0,8P	3,89 ± 0,05

Observa-se que o ciclo de remoção química empregado foi responsável pela retirada de aproximadamente 3,90 % em massa no corpo-de-prova injetado. Esse valor corresponde a toda parafina contida no sistema ligante e uma pequena parte do EVA, que é um co-polímero de baixo peso molecular.

6.4. Remoção Térmica sob Fluxo de Hidrogênio

A remoção térmica sob fluxo de hidrogênio foi realizada em forno tubular sob alto fluxo de hidrogênio, conforme descrito anteriormente no procedimento experimental. O resultado com relação à perda de massa do ligante após a remoção térmica para cada liga pode ser visto na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Perda de massa média (%) e desvio-padrão após remoção térmica sob fluxo de H_2

Liga	Perda de massa média (%) ± desvio-padrão
Fe-7Ni	$8,75 \pm 0,10$
Fe-7Ni-0,2P	$8,28 \pm 0,21$
Fe-7Ni-0,4P	$7,28 \pm 0,11$
Fe-7Ni-0,6P	$7,24 \pm 0,10$
Fe-7Ni-0,8P	$7,30 \pm 0,13$
Fe-0,4P	$6,98 \pm 0,12$
Fe-0,8P	$7,01 \pm 0,12$

Percebe-se que, com exceção da liga que não contém fósforo, ou seja, Fe-7Ni, todas as outras apresentaram uma perda de massa inferior àquela esperada (aproximadamente 8,5%).

Na liga Fe-7Ni a perda apresentada superou a quantidade de ligante colocado no componente originalmente. Tal comportamento pode ser explicado, levando-se em consideração algum tipo de descontrole existente na etapa de mistura, em virtude dos pós utilizados apresentarem um tamanho de partícula muito pequeno, fazendo com que a proporção de ligante viesse a se tornar relativamente maior do que aquela previamente estabelecida.

Um outro resultado relevante encontrado após a realização da remoção térmica do ligante foi a retração linear apresentada pelos componentes. Como já explicado, o ciclo de remoção térmica sob fluxo de hidrogênio encerra-se com a pré-sinterização dos componentes, com vistas a proporcionar condições adequadas de manuseio na etapa de sinterização. A temperatura de pré-sinterização empregada foi 600 °C e a retração linear média para cada liga após esta etapa pode ser vista na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Retração linear média (%) e desvio-padrão para os corpos-de-prova após pré-sinterização

Liga	Retração linear média (%) ± desvio-padrão
Fe-7Ni	9,65 ± 0,36
Fe-7Ni-0,2P	3,13 ± 0,16
Fe-7Ni-0,4P	0,83 ± 0,32
Fe-7Ni-0,6P	0,40 ± 0,28
Fe-7Ni-0,8P	0,53 ± 0,17
Fe-0,4P	0,33 ± 0,22
Fe-0,8P	0,37 ± 0,30

Verifica-se que a liga Fe-7Ni apresenta uma retração linear superior a 9 % e à medida que o fósforo vai sendo introduzido nesta liga, a retração linear tende a diminuir. Fazendo-se uma comparação entre as Tabelas 6.3 e 6.4, percebe-se claramente que a retração linear das amostras está diretamente relacionada com o nível de ligante que foi retirado dos componentes, ou seja, aquelas amostras que apresentaram uma maior perda de ligante apresentaram também um maior nível de retração linear.

A estrutura resultante nas ligas após a remoção do ligante e pré-sinterização sob fluxo de hidrogênio pode ser vista nas Figuras 6.2 e 6.3 para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,8P, respectivamente. Nestas Figuras fica claro a presença de resquícios de ligante para a liga Fe-7Ni-0,8P, enquanto que para a liga Fe-7Ni praticamente não se encontra vestígios de matéria orgânica. Nas Figuras 6.4 e 6.5 podem ser vistos os primeiros *necks* de sinterização para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P, os quais são responsáveis pela manutenção da integridade estrutural e retenção da forma dos componentes após a remoção do ligante.

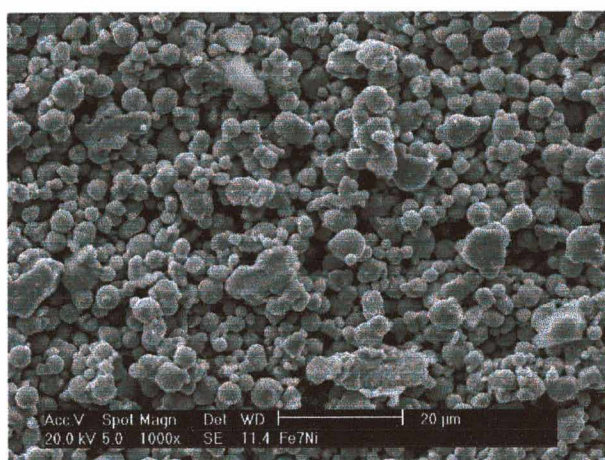


Figura 6.2 – Fe7Ni pré-sinterizado (1000x).

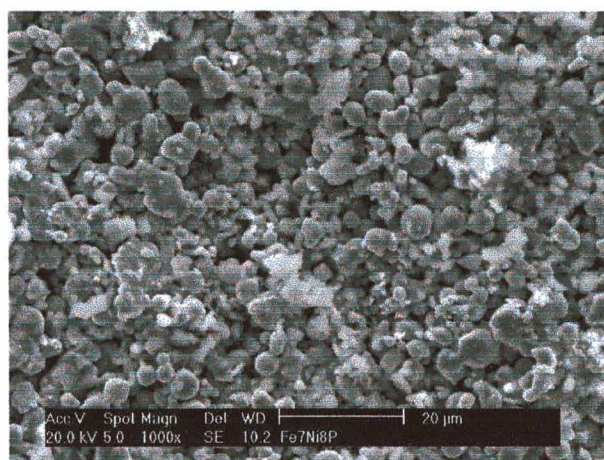


Figura 6.3 – Fe7Ni0,8P pré-sinterizado (1000x).

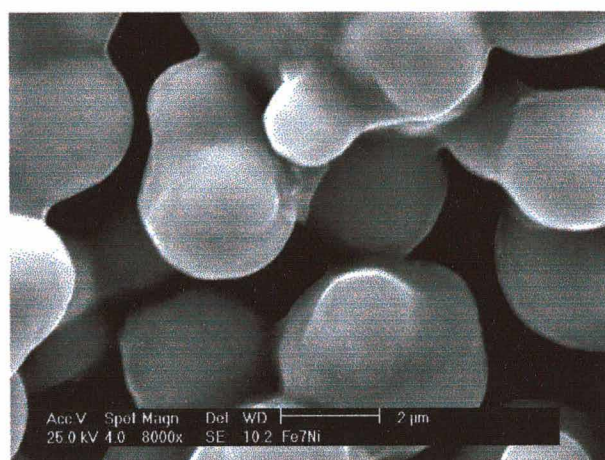


Figura 6.4 – Fe7Ni pré-sinterizado (8000x).

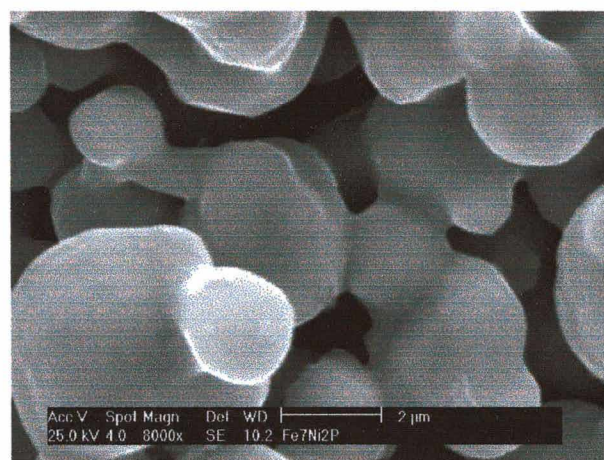


Figura 6.5 – Fe7Ni0,2P pré-sinterizado (8000x).

6.4.1. Evolução da Sinterização Através da Dilatometria

Ensaio de análise dilatométrica foram realizados em todas as ligas estudadas, com o objetivo de avaliar a evolução da sinterização e as possíveis transformações alotrópicas existentes durante o ciclo de sinterização. As amostras foram aquecidas até 1120 °C sob fluxo constante de hidrogênio analítico de alta pureza (99,999 %) a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e não foi utilizado patamar isotérmico de sinterização. Os registros dos ensaios foram feitos diretamente no dilatômetro através de módulo computadorizado acoplado ao mesmo, e toda compensação com relação à dilatação do sistema porta-amostra foi realizada no software gráfico utilizado para a obtenção das curvas. Na Figura 6.6 pode ser visto o resultado para os ensaios dilatométricos realizados com a liga Fe-7Ni e com as demais ligas contendo fósforo.

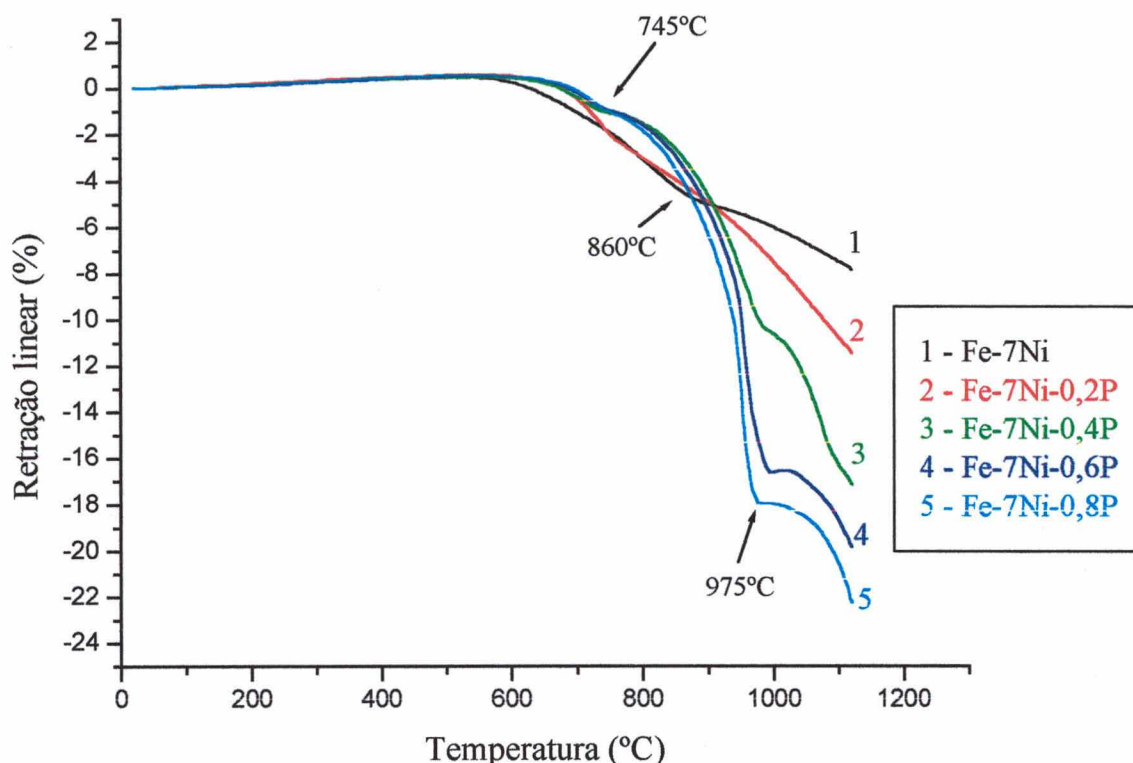


Figura 6.6 – Curvas dilatométricas para amostras submetidas à remoção térmica sob fluxo de H_2 .

Observa-se que à medida que o fósforo vai sendo introduzido na liga Fe-7Ni, a retração linear aumenta. Um outro aspecto a ser observado é que para os teores de fósforo de 0,4, 0,6 e 0,8 % as curvas dilatométricas apresentam dois pontos com clara alteração na inclinação (aproximadamente 745 e 975 °C), enquanto que para as outras duas ligas estudadas percebe-se apenas um ponto com leve mudança na inclinação das curvas (aproximadamente 860 °C).

6.4.2. Sinterização das Amostras

As amostras foram sinterizadas sob fluxo constante de hidrogênio 5.0 analítico (99,999 % de pureza) a uma taxa de aquecimento média de 5 °C por minuto. A taxa de aquecimento empregada foi conservativa em virtude da quantidade de ligante residual ainda contido nas amostras após a remoção térmica.

Após a sinterização todas as amostras foram pesadas e os resultados encontrados com relação à perda de massa para as temperaturas de sinterização de 980 e 1120 °C estão apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Perda de massa média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	$8,80 \pm 0,16$	$8,83 \pm 0,12$
Fe-7Ni-0,2P	$8,63 \pm 0,17$	$8,60 \pm 0,21$
Fe-7Ni-0,4P	$7,64 \pm 0,19$	$7,67 \pm 0,18$
Fe-7Ni-0,6P	$7,43 \pm 0,06$	$7,45 \pm 0,08$
Fe-7Ni-0,8P	$7,65 \pm 0,23$	$7,68 \pm 0,13$
Fe-0,4P	$7,19 \pm 0,15$	$7,24 \pm 0,09$
Fe-0,8P	$7,34 \pm 0,09$	$7,44 \pm 0,06$

Percebe-se que após a sinterização apenas as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P apresentaram perda de massa acima daquela previamente estabelecida (8,5 %). Para todas as outras ligas, a perda de massa encontrada ficou abaixo da quantidade de ligante inicial contido na mistura, o que nos leva a concluir que de alguma forma houve retenção de ligante (matéria orgânica) nas amostras sinterizadas.

Analisando a Tabela 6.5, é possível observar que quando se aumenta a quantidade do portador Fe_3P na liga, a remoção do ligante torna-se mais difícil, o que implica na retenção de parte do ligante no componente sinterizado. Tal efeito, no entanto, não influenciou na manutenção da forma do componente após a sinterização, como pode ser confirmado através da Figura 6.7.

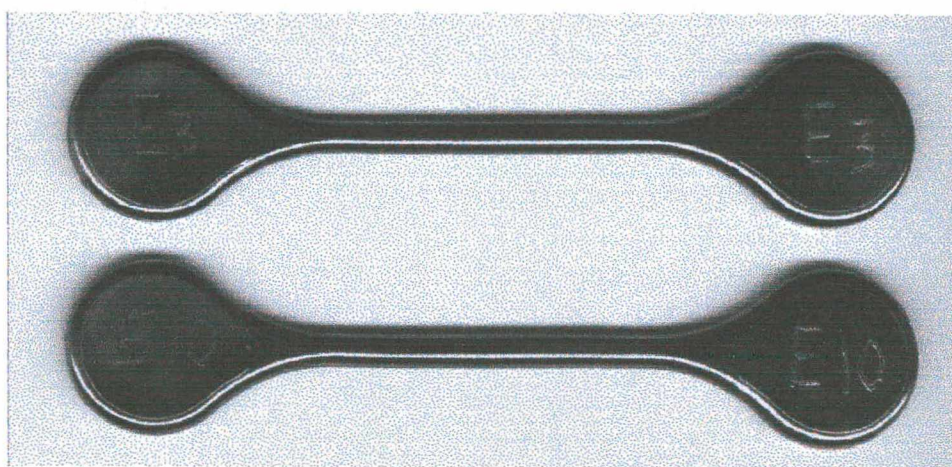


Figura 6.7 – Corpos-de-prova da liga Fe-7Ni-0,6P sinterizados a 1120 °C.

Quando a temperatura de sinterização foi alterada para 1200 °C, as ligas contendo entre 0,4 e 0,8 % de fósforo apresentaram uma condição superficial alterada, caracterizada tanto pela presença de inchamento como de vazios na superfície das amostras, como pode ser visto nas Figuras 6.8 e 6.9.

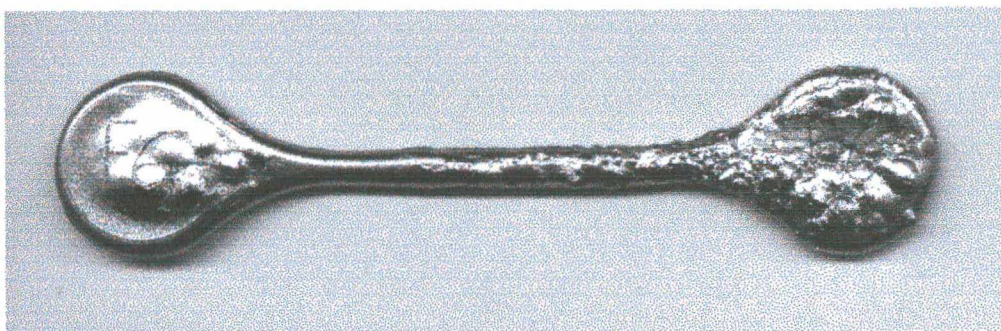


Figura 6.8 – Corpo-de-prova da liga Fe-7Ni-0,6P sinterizado a 1200 °C.

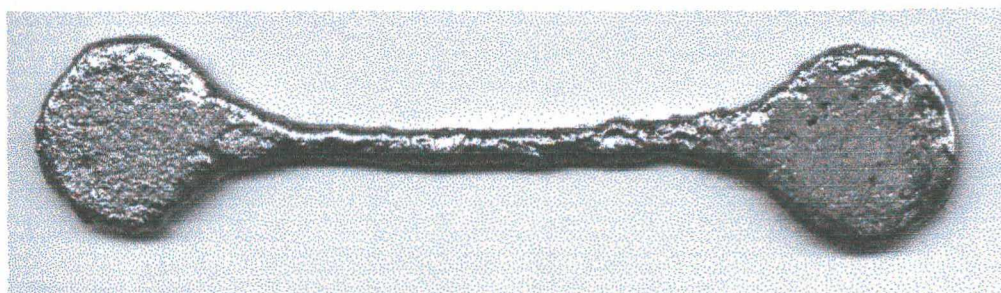


Figura 6.9 – Corpo-de-prova da liga Fe-0,8P sinterizado a 1200 °C.

6.4.3. Análise do Carbono Residual nos Componentes Sinterizados

Após a sinterização foram realizados ensaios para quantificação do carbono residual contido nos componentes sinterizados a 980 e 1120 °C e os resultados estão apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Teor de carbono residual (% massa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	$0,2294 \pm 0,1212$	$0,2179 \pm 0,0950$
Fe-7Ni-0,2P	$0,2092 \pm 0,0725$	$0,2749 \pm 0,2038$
Fe-7Ni-0,4P	$1,4362 \pm 0,3164$	$1,4923 \pm 0,2914$
Fe-7Ni-0,6P	$1,7677 \pm 0,2583$	$1,7287 \pm 0,0561$
Fe-7Ni-0,8P	$1,6132 \pm 0,1343$	$1,5645 \pm 0,0656$
Fe-0,4P	$1,9037 \pm 0,0821$	$1,8215 \pm 0,1045$
Fe-0,8P	$1,8620 \pm 0,1295$	$1,8330 \pm 0,1778$

Fica evidente que o ciclo de remoção térmica utilizado foi ineficiente na retirada do ligante para as ligas com mais de 0,2 % de fósforo.

Um outro ponto a ser levantado é que, apesar de se utilizar durante a sinterização uma taxa de aquecimento relativamente baixa, não foi possível a completa remoção do ligante contido nos componentes, levando-se a concluir que uma parcela de matéria orgânica ficou aprisionada dentro dos componentes sinterizados com mais de 0,2 % de fósforo. Quando a temperatura de sinterização empregada foi 1200 °C, o ligante aprisionado tendeu a sair na forma de gás, provocando o inchamento para a liga Fe-7Ni-0,6P, como visto na Figura 6.8 e a perda de forma para liga Fe-0,8P, vista na Figura 6.9.

6.4.4. Avaliação da Homogeneização Através da Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada com o objetivo de avaliar as fases presentes e a homogeneização dos componentes após a sinterização. Apesar de não ser possível uma quantificação com relação ao grau de homogeneização alcançado, a análise por difração de raios-X permite uma estimativa qualitativa, sendo dessa forma uma ferramenta bastante útil (*Metals Handbook – Powder Metallurgy*). Os difratogramas obtidos para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P sinterizadas nas temperaturas de 980 e 1120 °C estão apresentados nas Figuras 6.10 e 6.11.

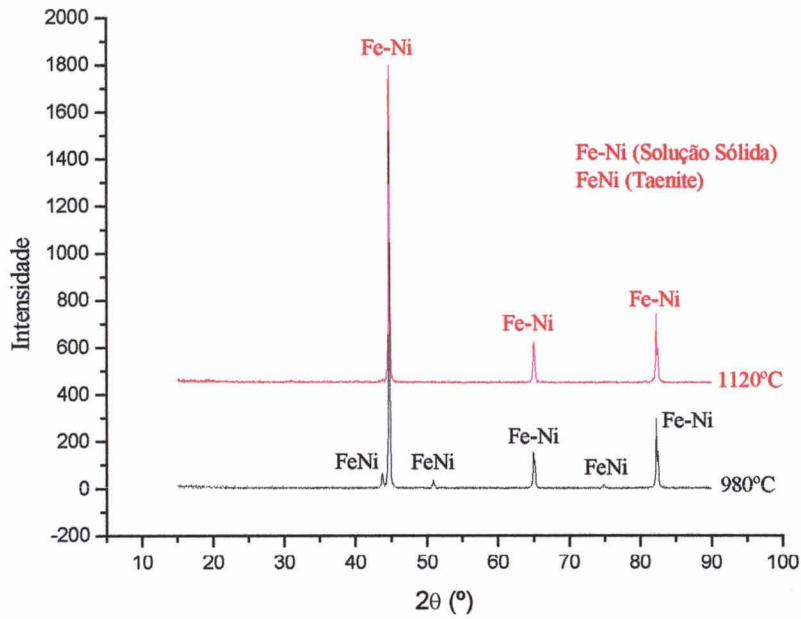


Figura 6.10 – Difrátogramas da liga Fe-7Ni sinterizada a 980 e 1120 °C.

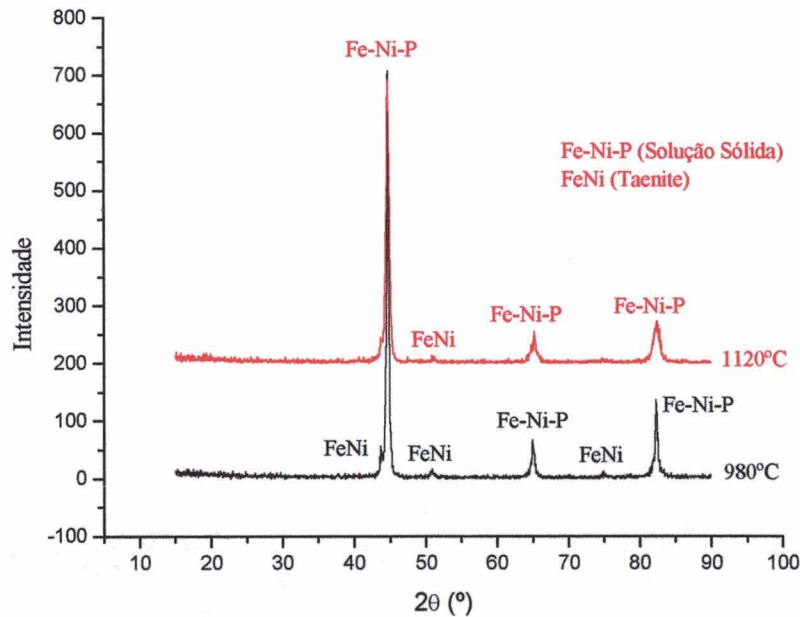


Figura 6.11 – Difrátogramas da liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 e 1120 °C.

Percebe-se claramente que a temperatura de sinterização interfere diretamente na homogeneização das ligas.

Para temperatura de sinterização de 980 °C os difratogramas apresentaram os picos característicos do ferro com um pequeno deslocamento no valor do parâmetro de rede, resultante da formação de solução sólida substitucional. Nesta temperatura de sinterização, os

difratogramas revelaram também a presença de uma outra fase, rica em níquel, identificada como *Taenite* (FeNi – JCPDS/23-0297). A presença dessa fase austenítica é um sinal evidente da falta de homogeneização no componente sinterizado a 980 °C.

Quando a temperatura de sinterização foi alterada para 1120 °C, a fase heterogênea *Taenite* praticamente desapareceu, permanecendo apenas os picos característicos das soluções sólidas Fe-Ni e Fe-Ni-P.

Para a liga Fe-7Ni-0,8P a presença de carbono residual proveniente do ligante alterou completamente a estrutura do difratograma, como pode ser visto na Figura 6.12.

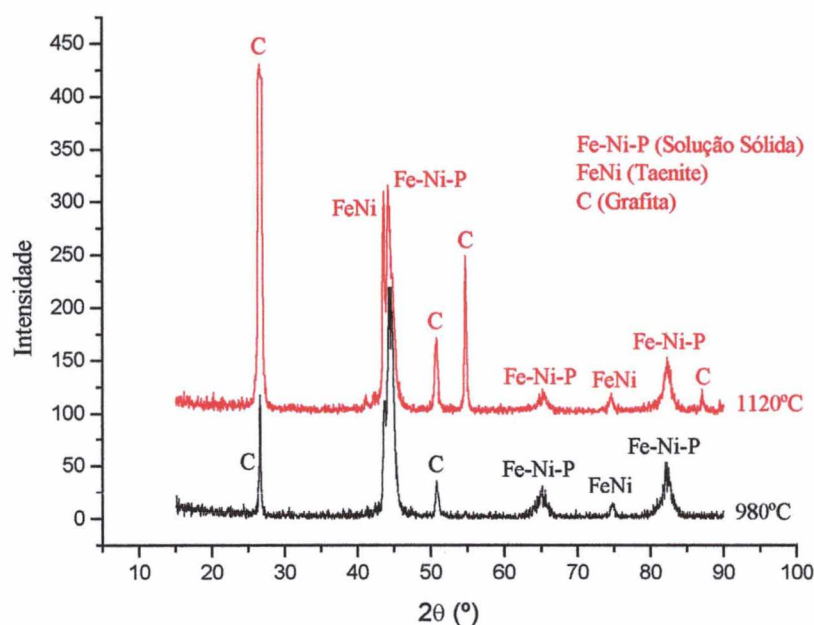


Figura 6.12 – Difratogramas da liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C.

Observa-se que independente da temperatura de sinterização empregada, a liga Fe-7Ni-0,8P não alcançou a homogeneização desejada. Além da fase *Taenite*, esse difratograma deixa claro também a presença de carbono na forma de grafita (JCPDS/26-1080), proveniente do ligante. A falta de homogeneização e presença de carbono na forma de grafita foram também encontradas nas ligas Fe-7Ni-0,4P e Fe-7Ni-0,6P.

A difração de raios-X também revelou a presença de carbono na forma de grafita para a liga Fe-0,8P, independente da temperatura de sinterização (Figura 6.13).

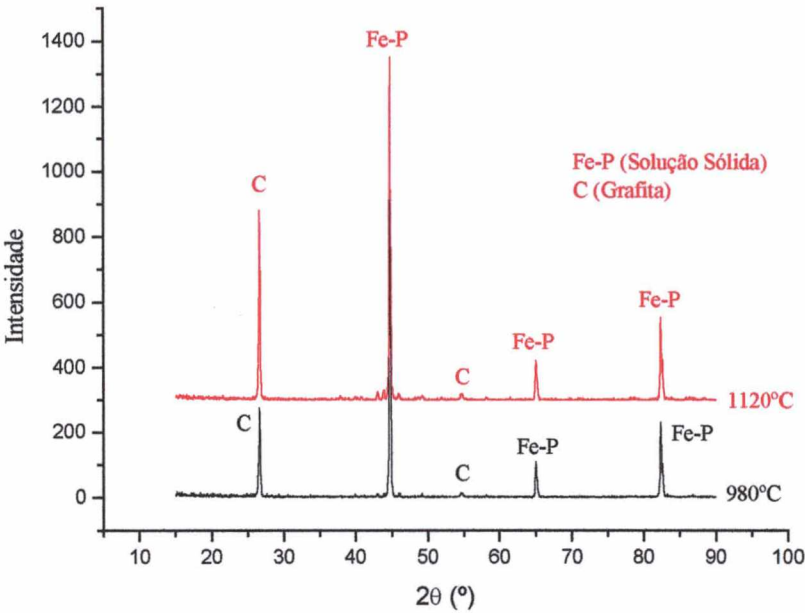


Figura 6.13 – Difrátogramas da liga Fe-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C.

6.4.5. Análise da Retração Dimensional

A retração dimensional é considerada um importante parâmetro no processo de moldagem de pós por injeção, pois a partir do seu valor é possível fazer uma primeira estimativa quanto ao nível de densidade atingido no componente sinterizado. A retração média alcançada pelos corpos-de-prova nas suas respectivas condições de sinterização está apresentada na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Retração dimensional média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	11,68 ± 0,55	14,63 ± 0,56
Fe-7Ni-0,2P	11,57 ± 0,25	14,92 ± 0,15
Fe-7Ni-0,4P	12,50 ± 0,30	15,66 ± 0,13
Fe-7Ni-0,6P	13,17 ± 0,46	16,18 ± 0,54
Fe-7Ni-0,8P	14,12 ± 0,62	16,27 ± 0,76
Fe-0,4P	13,72 ± 0,45	16,42 ± 0,20
Fe-0,8P	16,69 ± 0,17	16,92 ± 0,78

Constata-se que o aumento na temperatura de sinterização implica diretamente no aumento da retração dimensional dos componentes sinterizados. Para a liga Fe-0,8P a elevação da temperatura de sinterização praticamente não influencia na retração dimensional. Essa situação pode ser melhor entendida a partir do diagrama de equilíbrio Fe-P (Figura 4.5). Para esse teor de fósforo, o processo de sinterização ocorre no campo ferrítico, tanto para temperatura de 980 °C como para 1120 °C. Dessa forma, a retração dimensional apresentada pelos componentes sinterizados da liga Fe-0,8P é praticamente a mesma, independente da temperatura de sinterização empregada.

Analisando-se a liga Fe-7Ni-0,8P, percebe-se que, apesar desta também conter 0,8 % de fósforo, a retração dimensional atingida na temperatura de sinterização de 980 °C fica bem abaixo daquela encontrada para a liga Fe-0,8P. A explicação para este fenômeno pode ser dada em função do níquel contido nesta liga, que além de atuar como elemento estabilizador do campo austenítico, impedindo que a sinterização se processe dentro do campo ferrítico, apresenta um coeficiente de difusão para o ferro menor que o do fósforo.

O efeito da temperatura de sinterização sobre a retração dimensional dos componentes pode ser melhor visualizada através da Figura 6.14.

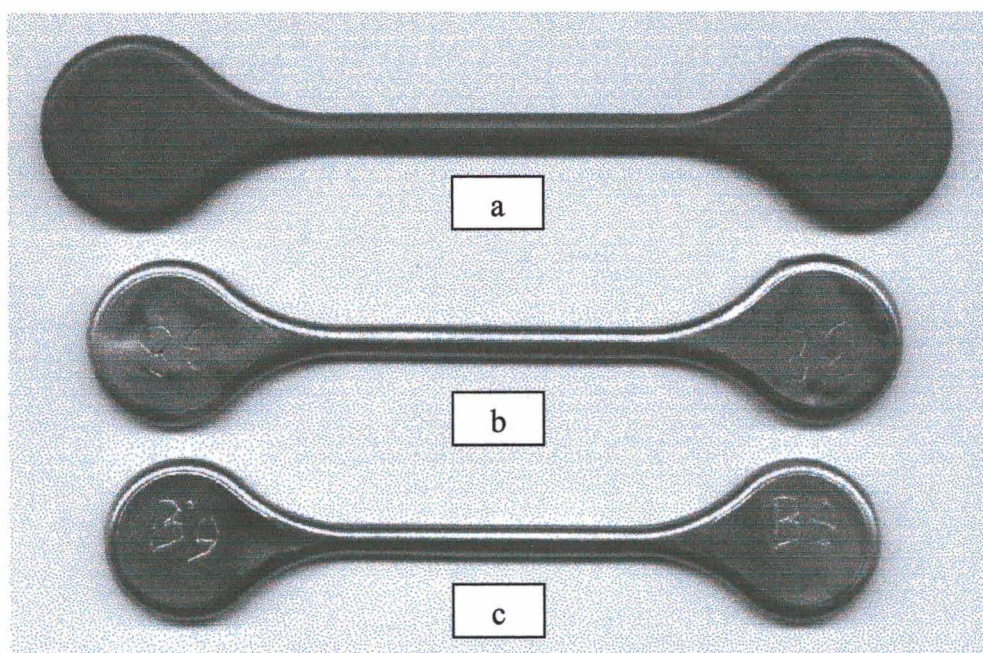


Figura 6.14 – Corpos-de-prova da liga Fe-7Ni (a) injetado; (b) sinterizado a 980 °C; (c) sinterizado a 1120 °C.

6.4.6. Análise da Densidade

A densidade dos corpos-de-prova sinterizados foi avaliada através do método de imersão em água e o resultado pode ser visto na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização ($^{\circ}\text{C}$)	
	980	1120
Fe-7Ni	$6,28 \pm 0,04$	$7,24 \pm 0,01$
Fe-7Ni-0,2P	$6,32 \pm 0,08$	$7,27 \pm 0,01$
Fe-7Ni-0,4P	$6,42 \pm 0,08$	$7,49 \pm 0,07$
Fe-7Ni-0,6P	$6,66 \pm 0,12$	$7,51 \pm 0,02$
Fe-7Ni-0,8P	$7,03 \pm 0,08$	$7,46 \pm 0,12$
Fe-0,4P	$6,74 \pm 0,03$	$7,35 \pm 0,09$
Fe-0,8P	$7,32 \pm 0,08$	$7,46 \pm 0,05$

Verifica-se que a elevação da temperatura de sinterização de 980 para 1120 $^{\circ}\text{C}$ implica em um considerável aumento na densidade dos corpos-de-prova sinterizados. No entanto, assim como já tinha sido constatado através da análise da retração dimensional, a liga Fe-0,8P apresentou um ganho de densidade muito pequeno com o aumento da temperatura, o que só vem reforçar o efeito da sinterização no campo ferrítico.

Comparando-se a densidade dos corpos-de-prova para temperatura de sinterização de 980 $^{\circ}\text{C}$ percebe-se que, apesar do fósforo ser um elemento de baixa densidade ($1,82 \text{ g/cm}^3$), a sua introdução à liga Fe-7Ni faz com que a densidade final dos componentes sinterizados aumente. Já para temperatura de 1120 $^{\circ}\text{C}$, a liga com 0,6 % de fósforo apresenta-se como sendo aquela de maior nível de densidade final. Para as ligas com 0,4 e 0,8 % de fósforo as densidades encontradas foram basicamente idênticas, ficando um pouco abaixo daquela obtida para a liga Fe-7Ni-0,6P.

Com relação às ligas Fe-0,4P e Fe-0,8P o comportamento da densificação se deu de forma inversa. Enquanto para a liga Fe-0,8P praticamente não houve ganho de densidade, a liga Fe-0,4P apresentou substancial aumento na densidade, quando a temperatura de sinterização foi

elevada. Fazendo-se uso mais uma vez do diagrama Fe-P, percebe-se que a sinterização da liga Fe-0,4P na temperatura de 980 °C se dá dentro do campo ($\alpha+\gamma$), o que restringe a taxa de densificação dos componentes quando comparado com uma sinterização exclusivamente no campo ferrítico, como é o caso da liga Fe-0,8P. O aumento da temperatura para 1120 °C na sinterização da liga Fe-0,4P, além de propiciar maiores condições de difusão, ainda torna possível a ocorrência de sinterização com fase líquida transiente, como pode ser confirmado através do diagrama Fe-P (Figura 4.5).

Na Tabela 6.9 é mostrada a densidade relativa alcançada para cada liga em função da sua densidade teórica.

Tabela 6.9 – Densidade relativa (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	79,07	91,16
Fe-7Ni-0,2P	79,70	91,67
Fe-7Ni-0,4P	81,08	94,60
Fe-7Ni-0,6P	84,24	94,99
Fe-7Ni-0,8P	86,52	94,51
Fe-0,4P	85,90	93,68
Fe-0,8P	93,58	95,38

6.4.7. Análise da Porosidade, Tamanho Médio e Fator de Forma dos Poros Residuais

Para a análise da porosidade residual contida nas amostras sinterizadas a seção utilizada foi a transversal. As amostras foram preparadas metalograficamente (embutidas, lixadas e polidas), de forma a que a sua face pudesse ser levada diretamente ao microscópio eletrônico de varredura para a aquisição das imagens. A quantificação da porosidade, do fator de forma e do tamanho médio dos poros foi realizada através de análise de imagens com auxílio do software aplicativo AnalySIS 2.11. O fator de forma, neste caso, é sempre um número entre 0 (zero) e 1,0 (um) e para uma imagem perfeitamente circular esse valor é exatamente 1,0. Os resultados encontrados para a porosidade residual estão apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Porosidade residual (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	20,43	6,89
Fe-7Ni-0,2P	18,77	9,18
Fe-7Ni-0,4P	13,86	6,36
Fe-7Ni-0,6P	15,71	3,75
Fe-7Ni-0,8P	14,35	2,96
Fe-0,4P	13,54	5,24
Fe-0,8P	10,07	5,82

Fica evidente que o aumento da temperatura de sinterização de 980 para 1120 °C reduz significativamente o nível de porosidade residual contido nos componentes sinterizados. Analisando-se a porosidade residual em termos da introdução do fósforo para uma mesma temperatura de sinterização, percebe-se que, apesar de haver uma tendência a redução do nível de porosidade, o comportamento não se dá de forma linear. A explicação para este fenômeno pode ser dada a partir da observação das microestruturas obtidas para a quantificação da porosidade, apresentadas nas Figuras 6.15 a 6.24. O aumento utilizado para todas as amostras foi 400 vezes e não foi usado reagente químico para realçar a microestrutura.

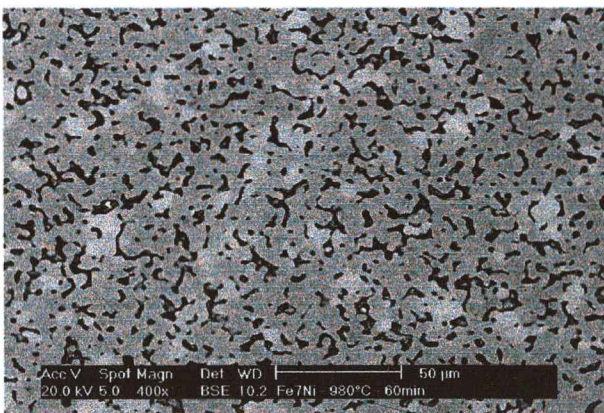


Figura 6.15 – Fe7Ni - Ts = 980 °C.

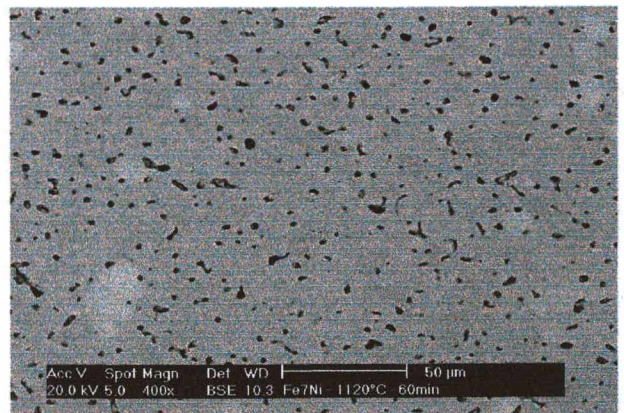


Figura 6.16 – Fe7Ni - Ts = 1120 °C.

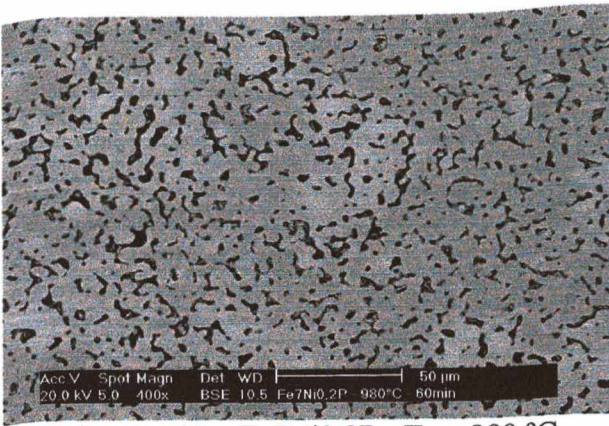


Figura 6.17 – Fe7Ni0,2P - Ts = 980 °C.

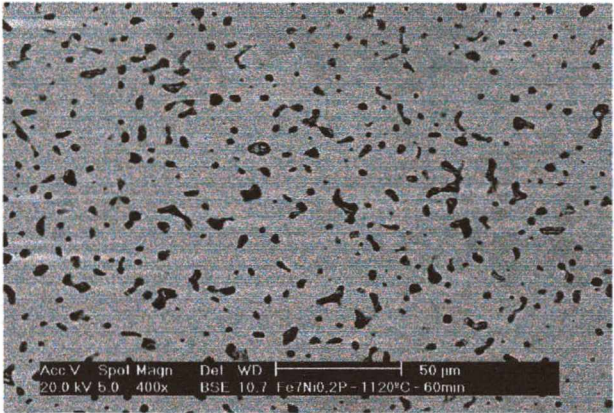


Figura 6.18 – Fe7Ni0,2P - Ts = 1120 °C.

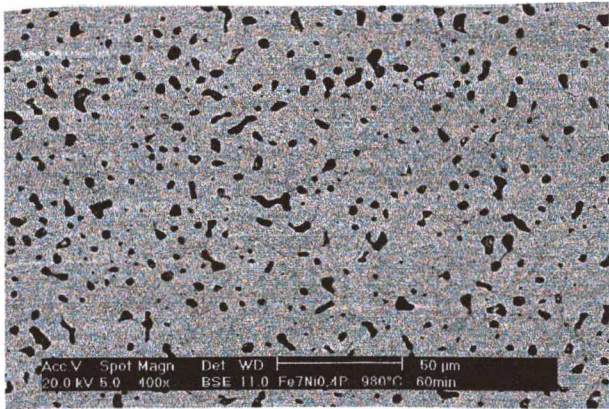


Figura 6.19 – Fe7Ni0,4P - Ts = 980 °C.

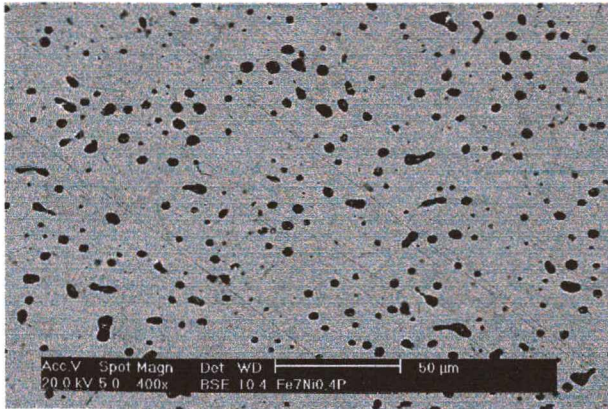


Figura 6.20 – Fe7Ni0,4P - Ts = 1120 °C.

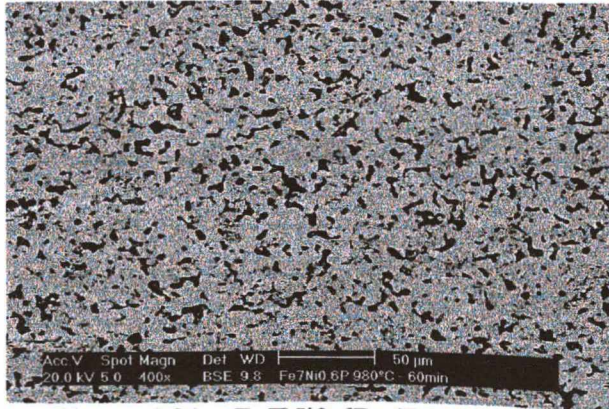


Figura 6.21 – Fe7Ni0,6P - Ts = 980 °C.

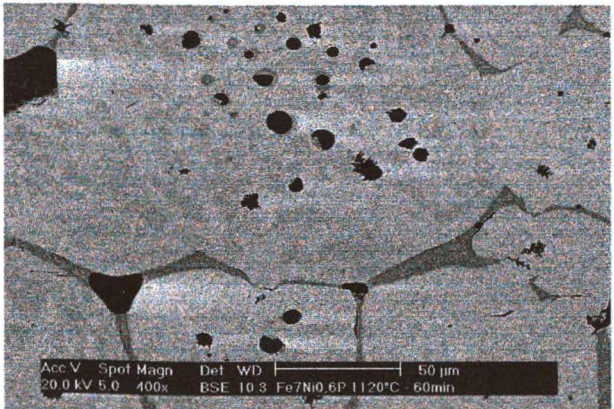


Figura 6.22 – Fe7Ni0,6P - Ts = 1120 °C.

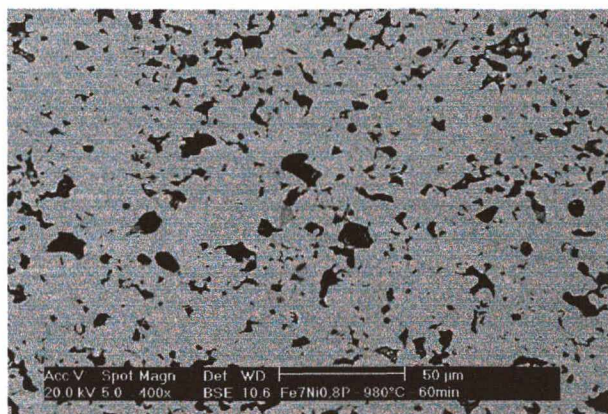


Figura 6.23 – Fe₇Ni_{0,8}P - Ts = 980 °C.

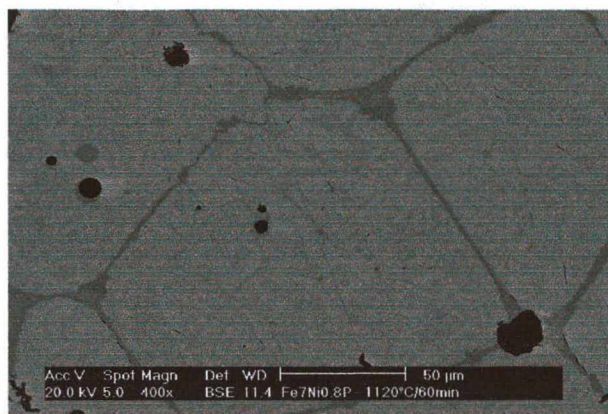


Figura 6.24 – Fe₇Ni_{0,8}P - Ts = 1120 °C.

Analisando cada liga para as duas temperaturas de sinterização empregadas, percebe-se a redução na porosidade residual para a temperatura mais elevada. Para a liga Fe-7Ni, além da nítida redução na porosidade observa-se um aumento na homogeneização da microestrutura como um todo, condição esta que já havia sido observada através da difração de raios-X. Esse fenômeno é explicado pela difusão do níquel gradualmente para dentro das partículas de ferro com a elevação da temperatura (e vice-versa), fazendo com que a concentração de níquel na fase rica em níquel (região branca) torne-se menor.

Para temperatura de sinterização de 980 °C, a liga com 0,4 % de fósforo se apresentou com menor nível de porosidade residual. Para os teores de 0,6 e 0,8 % de fósforo, o alto nível de porosidade residual encontrado nessa temperatura de sinterização pode ser consequência da forma geométrica irregular do portador de liga Fe₃P, o que provavelmente alterou as características de empacotamento durante a moldagem.

Ao se analisar as amostras sinterizadas a 1120 °C, percebe-se uma profunda mudança, tanto no formato como no tamanho do poro, bem como na microestrutura resultante para as ligas com 0,6 e 0,8 % de fósforo. Para estas duas ligas, apesar das amostras não terem sido atacadas por reagente químico, a microestrutura revela o aparecimento de uma segunda fase precipitada nos contornos de grãos, como pode ser visto mais claramente nas Figuras 6.25 e 6.26.

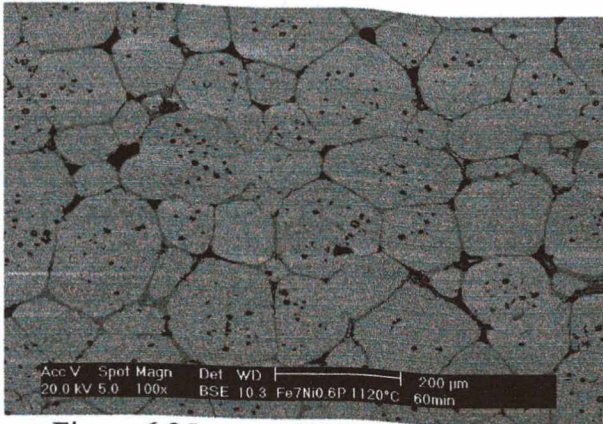


Figura 6.25 – Fe7Ni0,6P - Ts = 1120 °C.

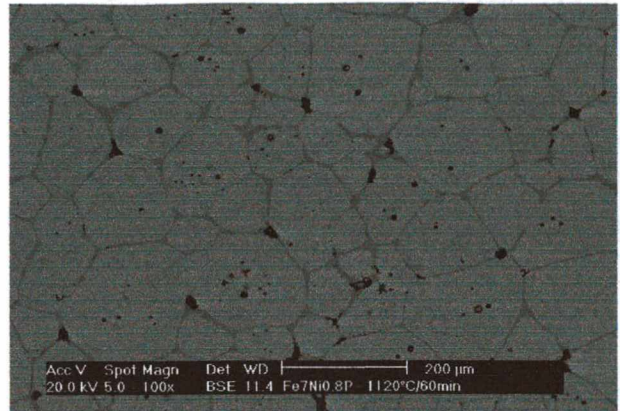


Figura 6.26 – Fe7Ni0,8P - Ts = 1120 °C.

O aumento da temperatura de sinterização além de reduzir a porosidade residual altera também o tamanho médio dos poros e a sua forma (Tabelas 6.11 e 6.12).

Tabela 6.11 – Tamanho médio dos poros (μm) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	3,87	2,50
Fe-7Ni-0,2P	3,46	3,35
Fe-7Ni-0,4P	3,06	3,02
Fe-7Ni-0,6P	3,05	2,66
Fe-7Ni-0,8P	2,94	1,70
Fe-0,4P	3,28	2,16
Fe-0,8P	3,16	3,58

Verifica-se que o aumento da temperatura de sinterização contribui diretamente para a redução do tamanho médio dos poros, exceto para a liga Fe-0,8P. Para esta, quando a temperatura de sinterização foi elevada, o tamanho médio dos poros aumentou, como pode ser observado nas Figuras 6.27 e 6.28.

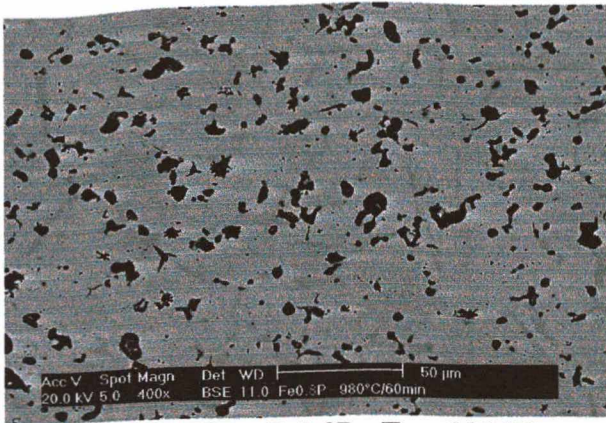


Figura 6.27 – Fe_{0,8}P - Ts = 980 °C.

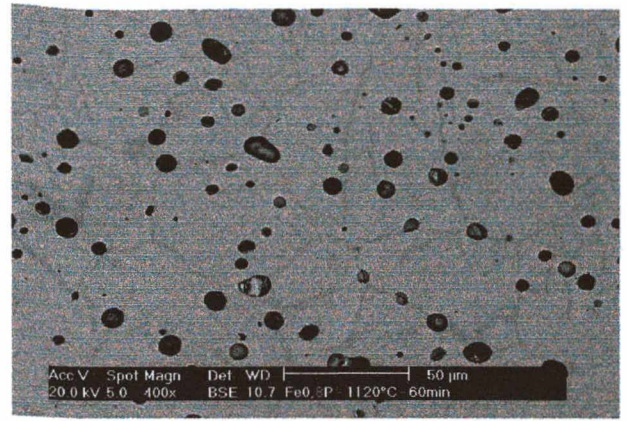


Figura 6.28 – Fe_{0,8}P - Ts = 1120 °C.

Quanto ao fator de forma, quando a temperatura aumentou de 980 para 1120 °C houve uma nítida tendência ao arredondamento dos poros, confirmada na Tabela 6.12. Também é possível perceber que a liga que apresentou o maior fator de forma foi a Fe-0,4P, como pode ser visto nas Figuras 6.29 e 6.30.

Tabela 6.12 – Fator de forma dos poros (ϕ) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	0,63	0,77
Fe-7Ni-0,2P	0,65	0,76
Fe-7Ni-0,4P	0,68	0,78
Fe-7Ni-0,6P	0,70	0,78
Fe-7Ni-0,8P	0,68	0,80
Fe-0,4P	0,70	0,85
Fe-0,8P	0,70	0,81

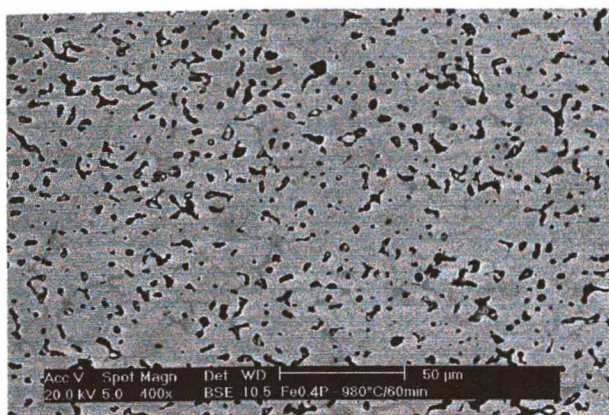


Figura 6.29 – Fe_{0,4}P - Ts = 980 °C.

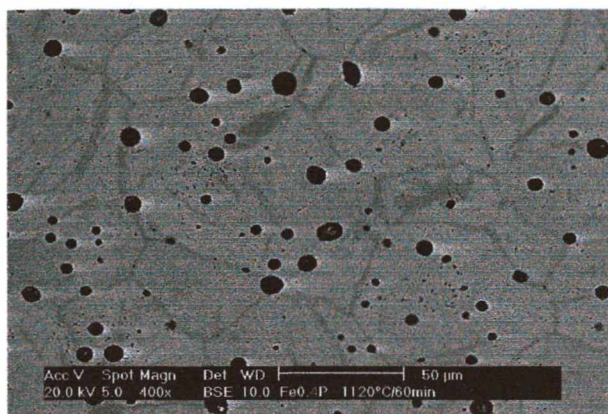


Figura 6.30 – Fe_{0,4}P - Ts = 1120 °C.

A análise de porosidade é uma ferramenta útil que possibilita uma estimativa quanto ao nível de densificação atingido pelas amostras sinterizadas. No entanto, é necessário ressaltar que alguns fatores interferem no resultado, principalmente para amostras injetadas e sinterizadas a baixa temperatura, como por exemplo, a escolha da área a ser analisada. Dessa forma, a quantificação da porosidade, independente do método utilizado, deve ser sempre acompanhada de uma outra técnica para confirmação dos resultados obtidos.

6.4.8. Análise da Microestrutura

As microestruturas das ligas Fe-7Ni com fósforo sinterizadas nas temperaturas de 980 e 1120 °C por 60 minutos estão apresentadas nas Figuras 6.31 a 6.40. O reagente utilizado para realçar a microestrutura foi nital a 2 % e o tempo de exposição variou entre 10 e 40 segundos.

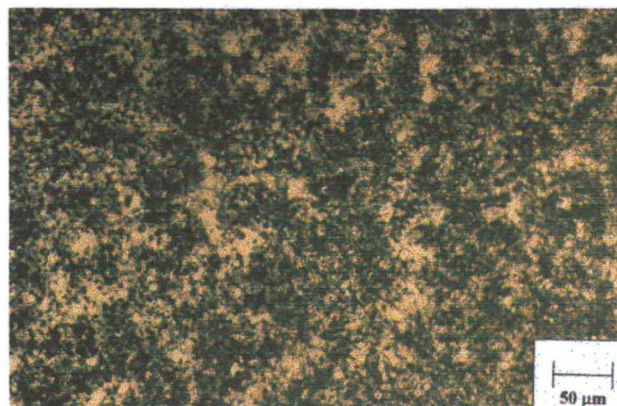


Figura 6.31 – Fe₇Ni - 980 °C (200x - MO).

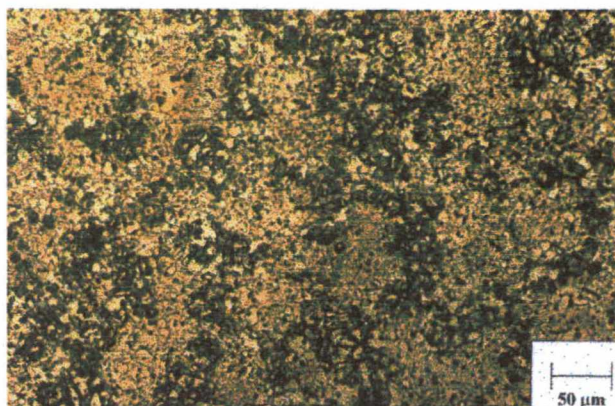


Figura 6.32 – Fe₇Ni - 1120 °C (200x - MO).

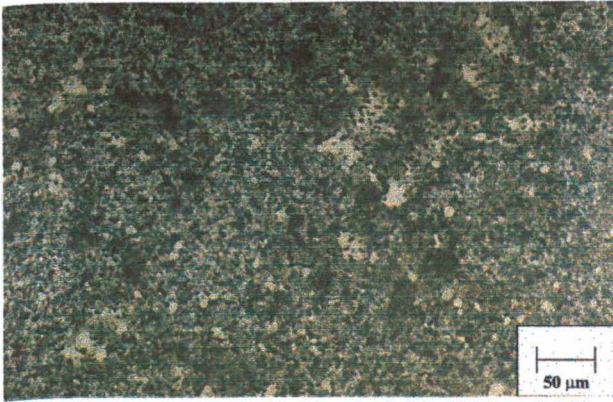


Figura 6.33 – Fe7Ni0,2P - 980 °C (200x - MO).



Figura 6.34 – Fe7Ni0,2P - 1120 °C (200x - MO).



Figura 6.35 – Fe7Ni0,4P - 980 °C (200x - MO).

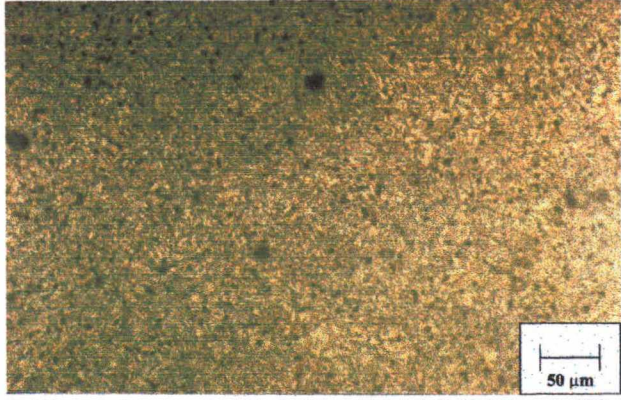


Figura 6.36 – Fe7Ni0,4P - 1120 °C (200x - MO).

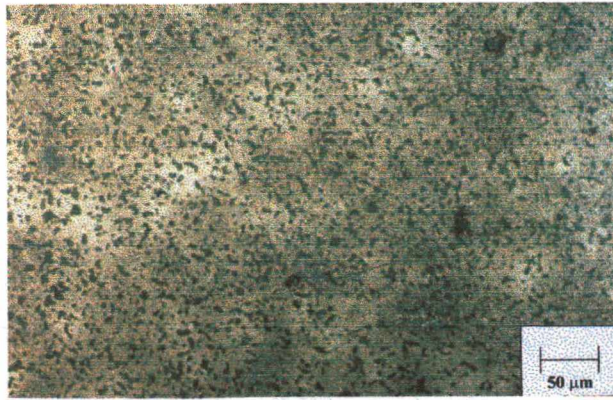


Figura 6.37 – Fe7Ni0,6P - 980 °C (200x - MO).

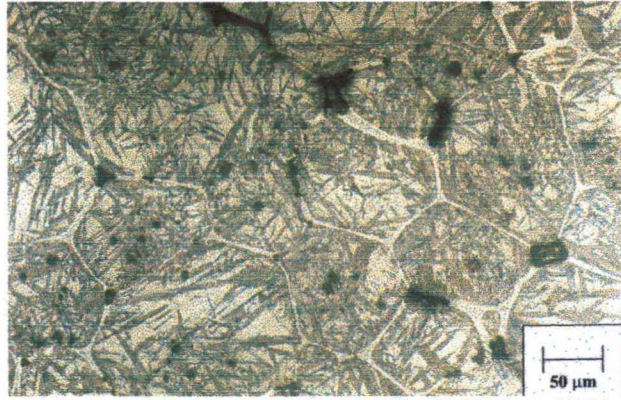


Figura 6.38 – Fe7Ni0,6P - 1120 °C (200x - MO).

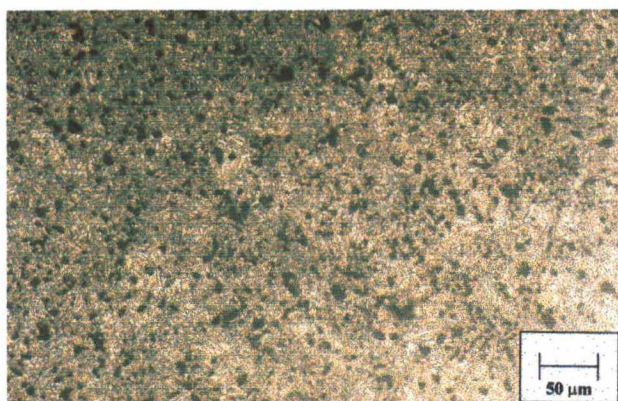


Figura 6.39 – Fe7Ni0,8P - 980 °C (200x - MO).

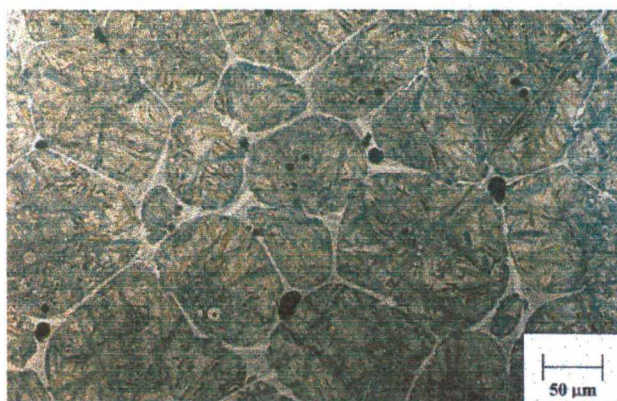


Figura 6.40 – Fe7Ni0,8P - 1120 °C (200x - MO).

Percebe-se que o aumento na temperatura de sinterização implica no aparecimento em maior quantidade de uma fase clara em detrimento de uma fase escura, na microestrutura das ligas Fe-7Ni (Figuras 6.31 e 6.32).

Para a liga Fe-7Ni sinterizada a 980 °C, a análise por espectrometria de energia dispersiva (EDAX) revelou que na região escura a quantidade relativa de ferro foi igual a 82,34 %, enquanto que o níquel se encontrava presente com 17,66 %. Para a região clara, o teor de ferro foi 88,18 % e o teor de níquel encontrado foi 11,82 %. Quando a temperatura de sinterização utilizada foi 1120 °C a região escura apresentou 80,93 % de ferro e 19,07 % de níquel, enquanto na região clara o resultado encontrado foi 87,54 % de ferro e 12,46 % de níquel.

A análise de microdureza realizada nessas amostras revelou, para a temperatura de 980 °C, os valores de $112,8 \text{ HV} \pm 24,59$ na região clara e $87,67 \text{ HV} \pm 4,27$ para a região escura. Quando a temperatura de sinterização foi 1120 °C os valores encontrados foram $169,5 \text{ HV} \pm 24,17$ na região clara e $115,75 \text{ HV} \pm 12,84$ para a região escura.

Os resultados das análises de EDAX associados aos valores de microdureza levam a concluir que a fase clara é a mais homogênea para a liga Fe-7Ni nas duas temperaturas de sinterização estudadas.

Para a liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 °C (Figura 6.33), notou-se mais uma vez a presença de uma fase clara e outra mais escura, sendo que, quando a temperatura de sinterização foi alterada para 1120 °C (Figura 6.34) a fase escura foi que aumentou em volume.

As medidas de microdureza nas amostras sinterizadas a 980 °C mostraram valores de $118,75 \text{ HV} \pm 17,86$ para a fase clara e $212,25 \text{ HV} \pm 11,56$ para a fase escura. Para as amostras sinterizadas a 1120 °C os valores encontrados foram $158,25 \text{ HV} \pm 24,33$ na fase clara e $336,00 \text{ HV} \pm 8,48$ na fase escura. O resultado da análise através de EDAX mostrou a fase escura sempre com uma menor quantidade relativa de níquel e, associando esse resultado aos valores de

microdureza encontrados, chega-se a conclusão que a fase escura presente nas microestruturas apresentadas nas Figuras 6.33 e 6.34 é a mais homogênea da liga.

Comparando as microestruturas das ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P nas mesmas temperaturas de sinterização, percebe-se que a área correspondente a parte homogeneizada é maior para a liga que contém fósforo. Esse efeito pode estar relacionado à presença do fósforo e a sua condição de ativador do processo de sinterização.

Já para a liga Fe-7Ni-0,4P sinterizada a 980 °C (Figura 6.35), a microestrutura revela a presença de pequenas placas sobre a matriz, além de algumas regiões heterogêneas. Para temperatura de sinterização de 1120 °C (Figura 6.36), encontra-se novamente uma microestrutura contendo pequenas placas, sendo que desta vez sobre toda a matriz. Essa microestrutura é típica de estruturas martensíticas, o que ficou comprovado pelo valor de microdureza encontrado, que foi $516,5 \text{ HV} \pm 25,01$.

Analisando a Figura 6.37, constata-se que a liga Fe-7Ni-0,6P sinterizada a 980 °C comportou-se da mesma forma como a Fe-7Ni-0,4P sinterizada nesta temperatura. A mesma análise não é válida quando a temperatura de sinterização empregada é 1120 °C, como pode ser visto através da microestrutura apresentada na Figura 6.38. Para essa condição de sinterização, a microestrutura revela claramente a presença de grandes grãos rodeados por uma segunda fase contínua com pequenas placas de martensita sobrepostas sobre a matriz. A análise através de espectrometria de energia dispersiva (EDAX) revelou o grão como sendo uma região preferencial de ferro e níquel contendo pouca quantidade de fósforo (0,29 %), enquanto que no contorno de grão a presença do fósforo foi extremamente significativa (7,82 %). Os valores de microdureza encontrados para essa liga sinterizada a 1120 °C foram $606,25 \text{ HV} \pm 43,45$ no interior do grão e $796,40 \text{ HV} \pm 68,65$ para o contorno de grão.

Para a liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 980 °C (Figura 6.39) verifica-se uma microestrutura com pequenas placas de martensita sobre toda a matriz, enquanto que na temperatura de sinterização de 1120 °C (Figura 6.40) a microestrutura resultante é semelhante a da liga Fe-7Ni-0,6P sinterizada nesta mesma temperatura.

Analisando a liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 1120 °C o contorno de grão revelou a seguinte composição: 9,42 % de fósforo, 7,49 % de níquel e 83,09 % de ferro. Para a matriz o EDAX apresentou 92,17 % de ferro, 7,19 % de níquel e 0,64 % de fósforo. Os valores encontrados para as medidas de microdureza na liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 1120 °C foram $605,00 \text{ HV} \pm 16,06$ no grão e $889,50 \text{ HV} \pm 87,72$ no contorno de grão.

As microestruturas das ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P sinterizadas a 1120 °C podem ser melhor observadas nas Figuras 6.41 e 6.42.



Figura 6.41 – Fe-7Ni-0,6P – 1120 °C (312,5x - MO).

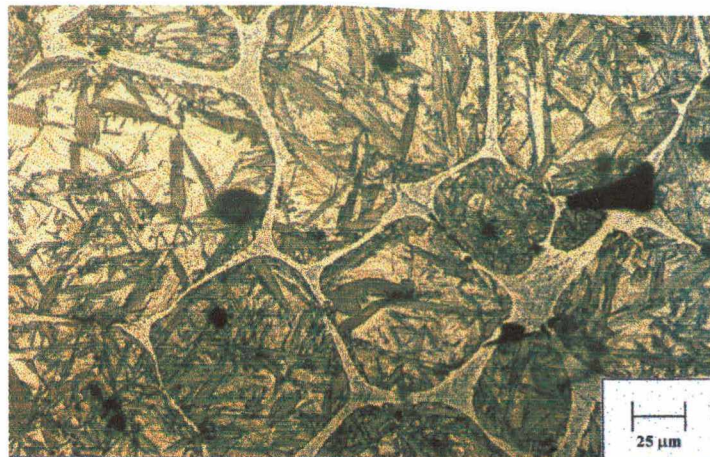


Figura 6.42 – Fe-7Ni-0,8P – 1120 °C (312,5x - MO).

Os contornos de grãos observados nas Figuras 6.41 e 6.42 revelaram a existência de uma estrutura tipicamente eutética, caracterizando, portanto, a presença de fase líquida durante a sinterização dessas ligas na temperatura de 1120 °C.

Os contornos de grãos também foram encontrados para a liga Fe-0,8P sinterizada a 1120 °C, como pode ser visto na microestrutura apresentada na Figura 6.43.

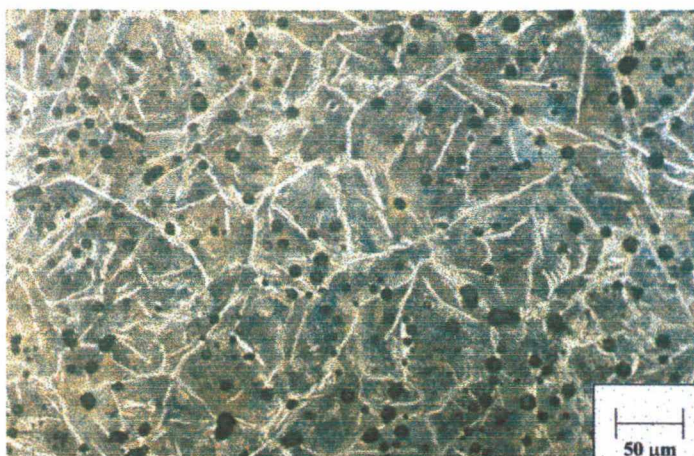


Figura 6.43 – Fe-0,8P – 1120 °C (200x - MO).

A análise quantitativa realizada através de espectrometria de energia dispersiva mostrou que a região do contorno tinha uma composição média de 90,64 % de ferro e 9,37 % de fósforo, o que pode ser considerado praticamente como a composição do eutético Fe-Fe₃P, que contém 89,87 % de ferro e 10,13 % de fósforo.

A grande quantidade de martensita em placas encontrada nas ligas a partir de 0,4 % de fósforo pode ser resultante de dois fatores: (i) transformação da austenita do níquel durante o resfriamento; (ii) influência do carbono presente nas amostras, uma vez que, como foi visto anteriormente, o carbono residual nessas amostras foi extremamente elevado e uma grande parte desse carbono deve ter difundido para a matriz.

A segunda hipótese parece ser a mais aceitável já que as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P também foram submetidas as mesmas taxas de resfriamento e não apresentaram martensita na sua microestrutura. Essas ligas, como mostrado anteriormente, apresentaram baixos níveis de carbono residual quando comparadas àquelas com maiores teores de fósforo.

Os contornos de grãos ricos em fósforo também foram encontrados por Chan e Lin (1999), que identificaram esta região como fosfeto de níquel e ferro (Fe,Ni)₃P.

É necessário ressaltar que a análise quantitativa para elementos leves como o carbono está sujeita a grandes erros e, assim sendo, apesar dos espectros de energia dispersiva terem detectado a sua presença, a quantificação deste elemento não foi aqui considerada.

6.4.9. Resistência a Tração

Os ensaios de resistência a tração foram realizados em máquina universal MTS (Material Test System), utilizando-se para tanto uma taxa de carregamento de 500 N/s. O comprimento inicial da seção útil dos corpos-de-prova foi 35,00 mm e a espessura variou de acordo com a liga e a condição de sinterização empregada. Os resultados com relação à resistência a ruptura podem ser vistos na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 – Resistência à ruptura média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	357,93 ± 15,41	489,80 ± 26,89
Fe-7Ni-0,2P	390,38 ± 39,20	689,72 ± 31,42
Fe-7Ni-0,4P	506,74 ± 17,16	316,93 ± 31,96
Fe-7Ni-0,6P	256,05 ± 28,57	209,13 ± 13,18
Fe-7Ni-0,8P	305,00 ± 24,78	153,37 ± 15,72
Fe-0,4P	536,85 ± 10,69	484,58 ± 25,98
Fe-0,8P	647,08 ± 81,83	228,59 ± 78,69

Constata-se que para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P a elevação da temperatura de sinterização implica em substancial aumento na resistência a ruptura dessas ligas. Já para as ligas Fe-7Ni-0,4P, Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P, os resultados mostram uma queda na resistência a ruptura quando a temperatura de sinterização aumenta. Comportamento semelhante foi encontrado para as ligas Fe-0,4P e Fe-0,8P.

Os valores de alongamento a tração para as ligas nas suas respectivas temperaturas de sinterização estão apresentados na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Alongamento médio (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	7,20 ± 0,66	11,30 ± 0,31
Fe-7Ni-0,2P	3,13 ± 0,49	6,32 ± 0,56
Fe-7Ni-0,4P	0,67 ± 0,23	0,36 ± 0,09
Fe-7Ni-0,6P	0,38 ± 0,07	0,23 ± 0,03
Fe-7Ni-0,8P	0,45 ± 0,03	0,15 ± 0,04
Fe-0,4P	2,34 ± 0,39	0,36 ± 0,12
Fe-0,8P	0,85 ± 0,24	0,10 ± 0,04

Os resultados obtidos deixam claro que, com exceção das ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P, as demais se comportaram como um material frágil, não apresentando sinal algum do limite de escoamento durante o ensaio de tração, como pode ser comprovado na Figura 6.44.

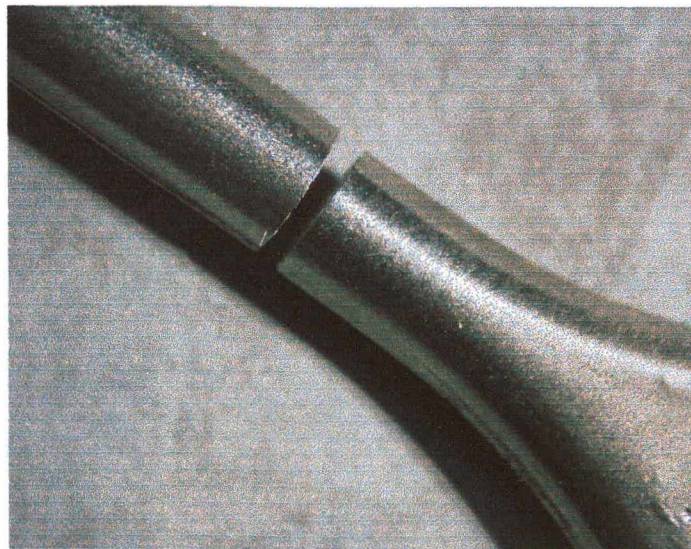


Figura 6.44 – Corpo-de-prova ensaiado da liga Fe-7Ni-0,4P sinterizado a 980 °C.

Para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P o aumento na temperatura de sinterização contribuiu tanto para aumentar o valor de resistência a ruptura como também o alongamento apresentado pelos corpos-de-prova. O aumento dessas propriedades está intimamente ligado ao maior nível de homogeneização alcançado nestas ligas para a temperatura de sinterização de 1120 °C.

Comparando-se estas duas ligas do ponto de vista da introdução do fósforo, percebe-se que tanto para a temperatura de sinterização de 980 °C como para 1120 °C o comportamento é similar, ou seja, acontece um aumento na resistência a ruptura e um decréscimo no valor do alongamento. Tal efeito é resultante exclusivamente do teor de fósforo introduzido na liga, haja vista que, pelos menos para essas duas ligas, o teor de carbono se mostrou bem próximo.

O limite de escoamento para a liga Fe-7Ni foi encontrado diretamente na curva tensão versus deformação ($\sigma \times \epsilon$), independente da temperatura de sinterização empregada, conforme observado na Figura 6.45.

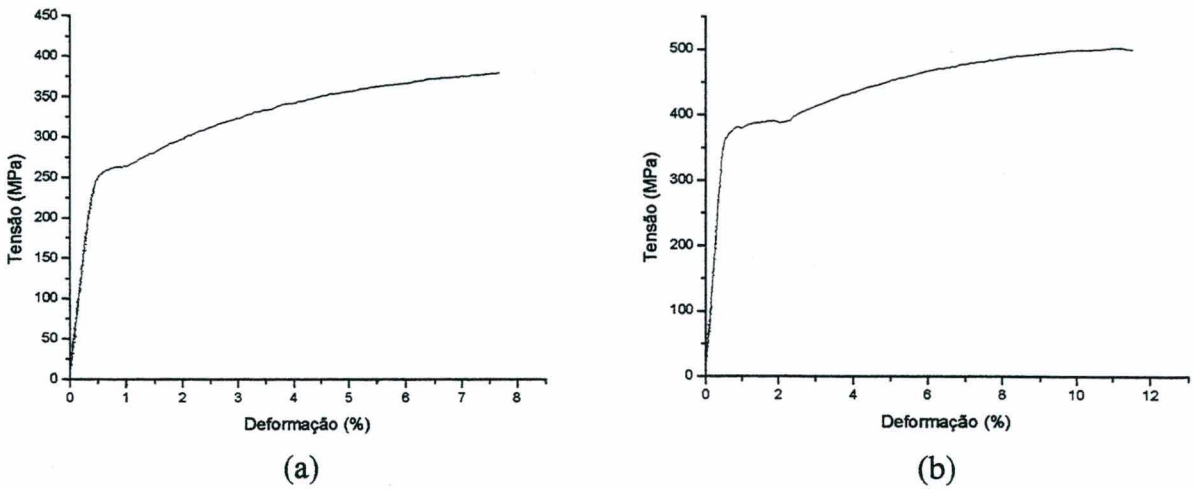


Figura 6.45 – Curvas ($\sigma \times \epsilon$) para liga Fe-7Ni sinterizada a 980 °C (a) e 1120 °C (b).

Já para a liga Fe-7Ni-0,2P o limite de escoamento foi obtido estimando-se uma deformação padrão de 0,002 % (limite de escoamento convencional, Shackelford, 1999), uma vez que esse ponto não se mostrou perfeitamente visível na curva ($\sigma \times \epsilon$), como pode ser visto na Figura 6.46.

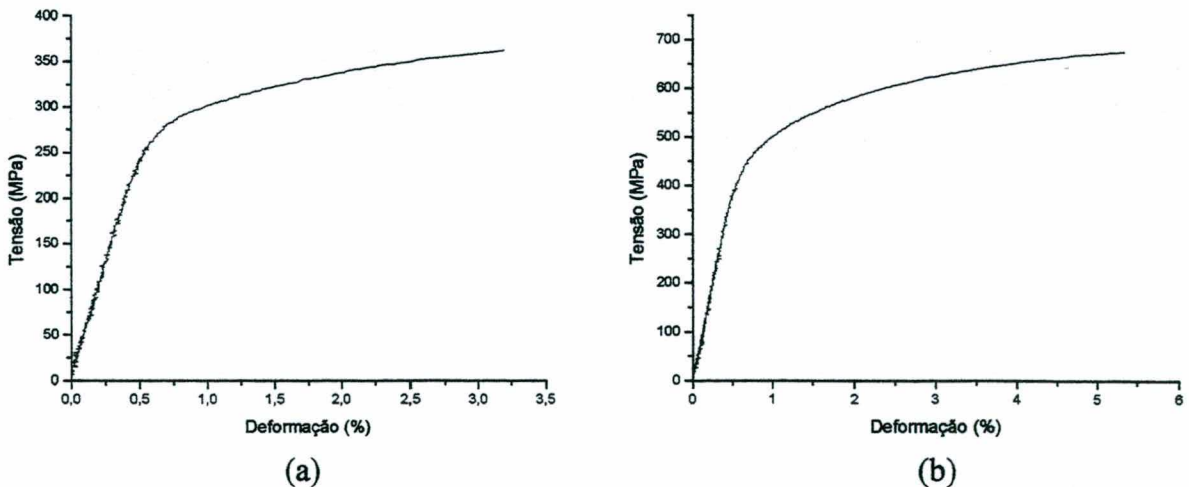


Figura 6.46 – Curvas ($\sigma \times \epsilon$) para liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 °C (a) e 1120 °C (b).

Os valores para o limite de escoamento estão apresentados na Tabela 6.15. Para as outras ligas estudadas nessas condições de remoção térmica de ligante e sinterização, o limite de escoamento encontrado praticamente foi igual ao valor da resistência à ruptura.

Tabela 6.15 – Resistência ao escoamento média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	255,87 ± 10,23	364,24 ± 24,39
Fe-7Ni-0,2P	270,98 ± 35,21	449,80 ± 42,10

6.4.10. Dureza Aparente

Foram realizados ensaios de dureza aparente (Brinell) para todas as condições de sinterização empregadas. As amostras foram retiradas da parte superior (cabeça) dos corpos-de-prova de tração e o resultados estão apresentados na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 – Dureza aparente média (HB) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	83,50 ± 1,00	116,50 ± 1,73
Fe-7Ni-0,2P	120,50 ± 5,57	233,00 ± 2,00
Fe-7Ni-0,4P	329,00 ± 9,24	467,25 ± 6,50
Fe-7Ni-0,6P	420,75 ± 10,59	477,00 ± 8,00
Fe-7Ni-0,8P	417,75 ± 5,50	515,00 ± 9,25
Fe-0,4P	153,75 ± 2,50	283,25 ± 3,50
Fe-0,8P	231,50 ± 10,23	281,50 ± 4,04

Observa-se que a elevação da temperatura de sinterização contribui diretamente para o aumento no valor da dureza aparente das amostras sinterizadas, independente da composição estudada.

Entretanto, comparando-se a dureza aparente encontrada para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P com as demais ligas, nota-se a influência do carbono residual que ficou retido nos componentes após a remoção térmica.

Analisando apenas as ligas Fe-7Ni-0,2P e Fe-7Ni-0,4P, independente da temperatura de sinterização, percebe-se claramente que houve um aumento acentuado nos valores de dureza aparente encontrados. Esse fato pode ser melhor explicado a partir das microestruturas observadas para cada liga sinterizada, ou seja, da alta quantidade de martensita presente para as ligas com mais de 0,2 % de fósforo.

6.4.11. Evolução da Sinterização com o Tempo de Patamar Isotérmico

O efeito do tempo de permanência no patamar isotérmico de sinterização foi avaliado para as amostras sinterizadas a 980 e 1120 °C e os tempos empregados na temperatura de patamar foram 10 e 240 minutos.

As variáveis estudadas nestas condições foram densidade e dilatometria. Nas Tabelas 6.17 e 6.18 se encontram os valores obtidos para a densidade das amostras de acordo com a temperatura de sinterização empregada. Como pode ser visto, à medida que o tempo de patamar aumenta, existe uma tendência ao aumento na densidade final das amostras.

Tabela 6.17 – Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 980 °C

Liga	Tempo de patamar (minutos)	
	10	240
Fe-7Ni	$6,11 \pm 0,02$	$7,11 \pm 0,04$
Fe-7Ni-0,2P	$6,19 \pm 0,05$	$7,14 \pm 0,04$
Fe-7Ni-0,4P	$6,15 \pm 0,03$	$7,29 \pm 0,07$
Fe-7Ni-0,6P	$6,37 \pm 0,02$	$7,37 \pm 0,02$
Fe-7Ni-0,8P	$6,83 \pm 0,14$	$7,42 \pm 0,12$
Fe-0,4P	$6,30 \pm 0,14$	$7,21 \pm 0,05$
Fe-0,8P	$7,13 \pm 0,09$	$7,24 \pm 0,05$

Tabela 6.18 – Densidade média (g/cm³) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 1120 °C

Liga	Tempo de patamar (minutos)	
	10	240
Fe-7Ni	6,60 ± 0,18	7,50 ± 0,02
Fe-7Ni-0,2P	6,74 ± 0,18	7,52 ± 0,05
Fe-7Ni-0,4P	7,51 ± 0,04	7,54 ± 0,11
Fe-7Ni-0,6P	7,53 ± 0,04	7,52 ± 0,10
Fe-7Ni-0,8P	7,49 ± 0,09	7,51 ± 0,08
Fe-0,4P	7,43 ± 0,06	7,46 ± 0,05
Fe-0,8P	7,50 ± 0,05	7,49 ± 0,05

Para as amostras sinterizadas a 980 °C, o aumento no tempo de patamar resultou em um considerável aumento na densidade dos componentes para todas as ligas. Já para temperatura de sinterização de 1120 °C, as ligas com teores de fósforo acima de 0,2 % praticamente não apresentaram alteração na densidade quando o tempo de patamar foi alterado de 10 para 240 minutos.

Na Figura 6.47 pode ser vista a evolução da densidade para a liga Fe-7Ni com a introdução do fósforo, temperatura de sinterização e patamar isotérmico de sinterização.

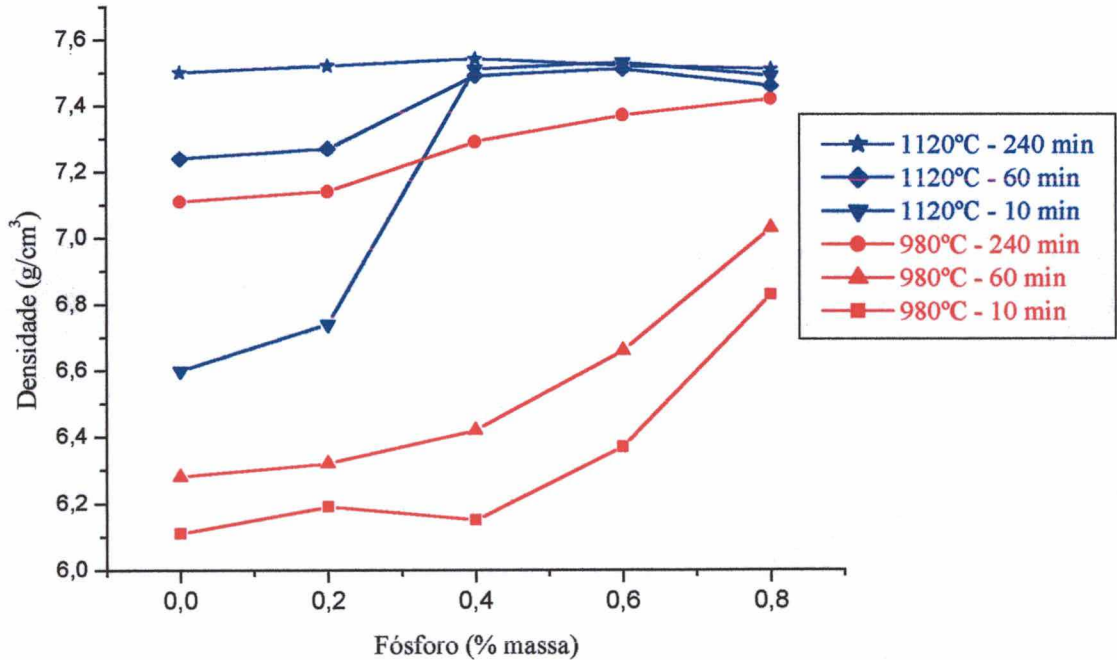


Figura 6.47 – Evolução da densidade para a liga Fe-7Ni submetida à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio.

A evolução da sinterização para cada liga com o tempo de patamar isotérmico também foi avaliada a partir de ensaios dilatométricos. Os resultados alcançados através destes ensaios para a temperatura de 980 °C estão apresentados na Figura 6.48.

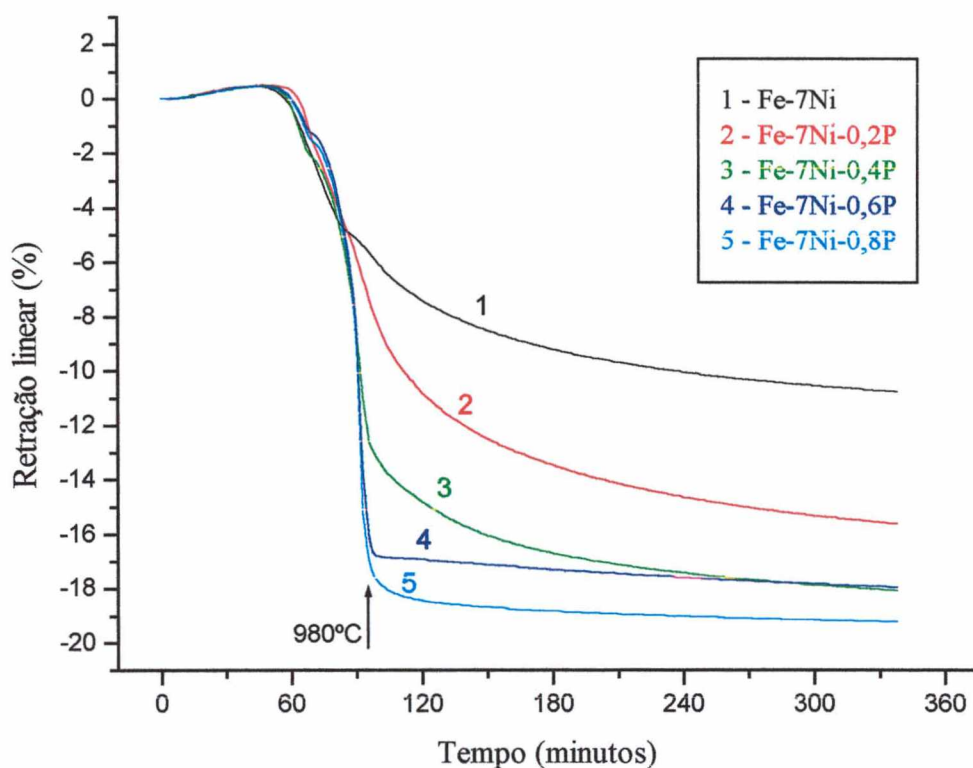


Figura 6.48 – Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 980 °C.

Percebe-se que ao alcançar a temperatura de 980 °C, a retração linear atingida pelas diversas ligas é bem diferente. A amostra sem adição de fósforo e as com baixo teor de fósforo, após atingirem a temperatura isotérmica, continuaram mantendo uma taxa de retração elevada em função do tempo no patamar isotérmico, enquanto que aquelas com teores mais elevados de fósforo (0,6 e 0,8 %) apresentaram taxa menor.

Quando a temperatura final de sinterização foi alterada para 1120 °C, as ligas mais ricas em fósforo continuaram sofrendo retração por um tempo relativamente curto (aproximadamente 10 minutos), após o qual não ocorreu mais densificação mensurável na fase isotérmica, conforme pode ser observado na Figura 6.49.

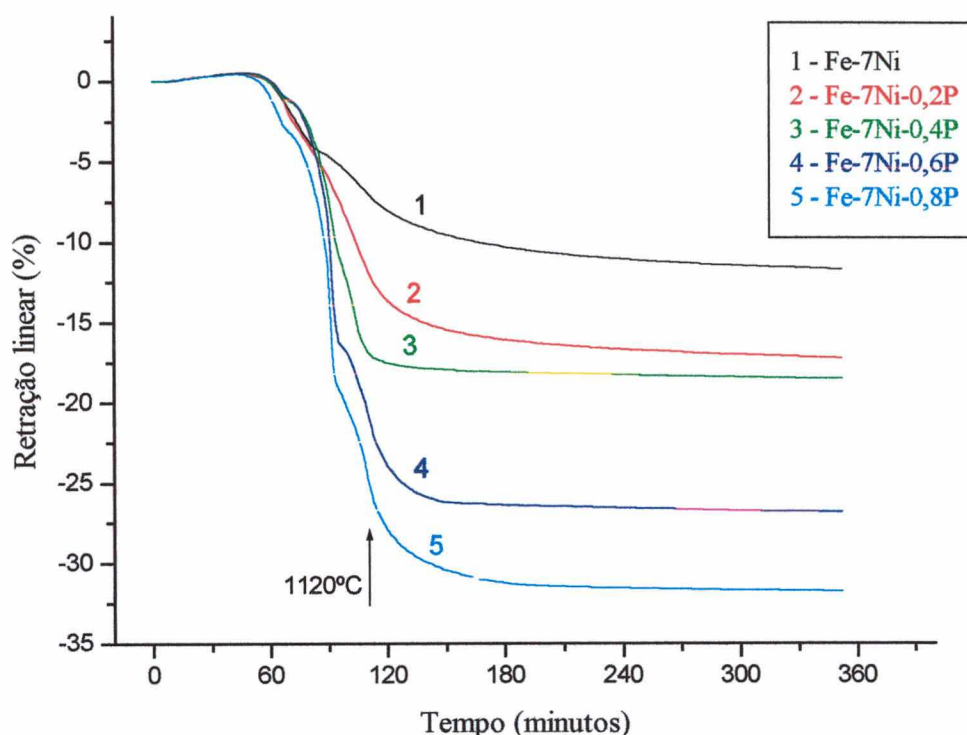


Figura 6.49 – Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 1120 °C.

Verifica-se que, em termos de análise dilatométrica, quanto maior o teor de fósforo (dentro do intervalo estudado), maior a taxa de retração na fase de aquecimento e na fase inicial do patamar isotérmico.

6.5. Discussões

A introdução gradativa do fósforo na liga Fe-7Ni leva a consideráveis alterações na sinterização das ligas produzidas, como pode ser observado através das microestruturas resultantes. Entretanto, a diferença de comportamento durante a sinterização pode ser melhor explicada a partir dos ensaios de dilatometria. Na Figura 6.50 estão apresentadas as curvas dilatométricas para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,8P na faixa de temperatura compreendida entre 500 e 1120 °C.

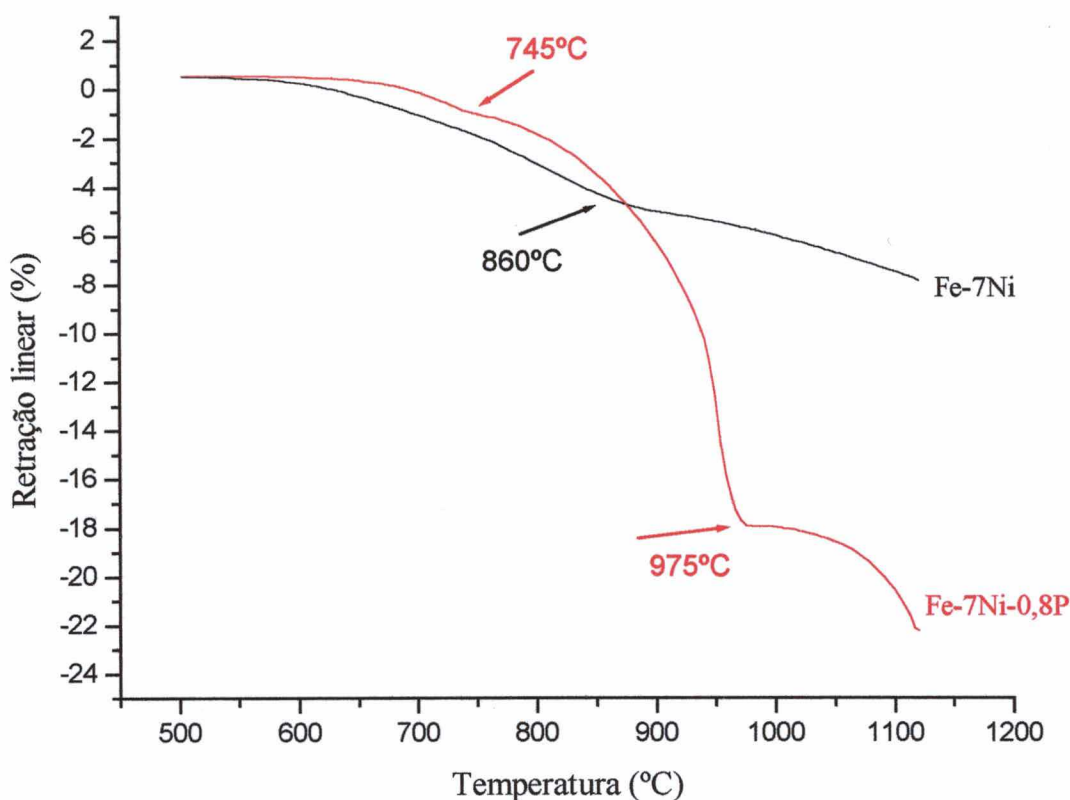


Figura 6.50 – Curvas dilatométricas para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,8P.

Para a liga Fe-7Ni a curva dilatométrica revela um campo de inflexão próximo a 860 °C, levando-se a concluir que a transformação alotrópica $\alpha \rightarrow \gamma$ ocorre gradativamente durante o aquecimento, à medida que a homogeneização evolui. Provavelmente, antes de alcançar a temperatura de 912 °C (temperatura final de transformação $\alpha \rightarrow \gamma$) todo o volume da amostra já esteja no campo austenítico. O gradativo aumento do percentual volumétrico de fase gama na amostra não é percebido na curva dilatométrica em função da accentuada retração existente. Isto é possível, nesta extensão, porque o pó utilizado é muito fino, possuindo elevada cinética de sinterização. Pela mesma razão, ou seja, em função das partículas de pó serem muito finas, o que resulta em grande área de interface entre partículas de ferro e níquel, a cinética de homogeneização é acelerada. Dessa forma, a sinterização das ligas Fe-Ni injetadas ocorre predominantemente no campo austenítico.

A adição de fósforo, elemento estabilizador da fase alfa do ferro, inibe parcialmente o efeito do níquel sobre a transformação alotrópica. Para a liga Fe-7Ni-0,8P, aproximadamente na temperatura 745 °C verifica-se uma pequena inflexão na curva de retração. A mesma está associada ao início da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, em função da presença de carbono residual

resultante da decomposição do ligante orgânico utilizado na injeção. Ao alcançar aproximadamente 975 °C, uma nova mudança ocorre, desta vez de forma pronunciada. Esta mudança está associada à formação de fase líquida transiente, o que também foi comprovado através de análise térmica diferencial, como pode ser visto na Figura 6.51.

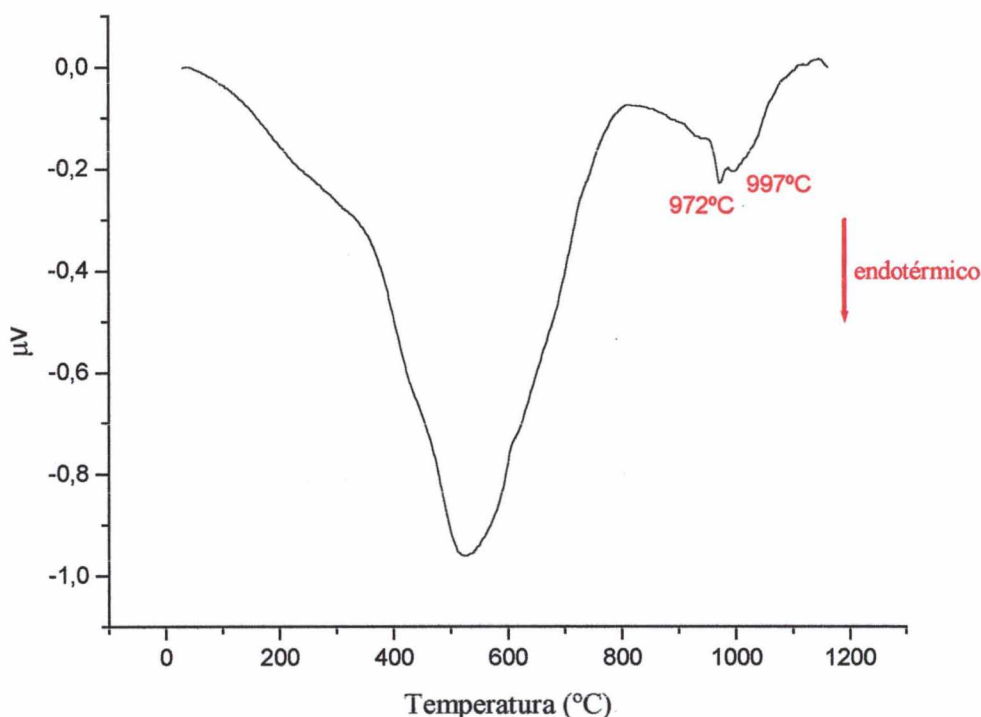


Figura 6.51 – Análise térmica diferencial (DTA) para liga Fe-7Ni-0,8P.

O aparecimento de dois picos endotérmicos seguidos a 972 e 997 °C é um sinal evidente do aparecimento da fase líquida transiente, fenômeno este que também foi observado por Pieczonka *et al.* (1999).

Apesar da fase líquida ter sido observada para a liga Fe-7Ni-0,8P em uma temperatura pouco abaixo de 980 °C, a microestrutura encontrada para esta liga revelou apenas pequenos traços da sua presença (Figura 6.23). Quando a temperatura de sinterização empregada foi 1120 °C, as microestruturas apresentadas nas Figuras 6.24 e 6.26 revelaram claramente a presença de uma segunda fase precipitada nos contornos de grãos, típica de sinterização com fase líquida.

Neste trabalho, a presença de fase líquida foi constatada para as ligas que apresentaram alto teor de carbono residual. Segundo Lin *et al.* (1990), a existência de carbono residual em componentes ferrosos injetados pode causar fusão localizada devido à redução da temperatura

liquidus, o que pode fazer com que os componentes sinterizados venham a atingir um alto grau de densificação.

Em termos de carbono residual, a explicação para os altos teores encontrados nas ligas com mais de 0,2 % de fósforo estudadas pode estar associada diretamente a morfologia e ao tamanho de partícula do portador de liga Fe_3P contido nestas ligas.

De acordo com Lee *et al.* (1999), pós irregulares com pequeno tamanho de partícula apresentam uma alta energia de superfície. Os autores acrescentam que o escoamento do ligante no estado líquido ou vapor através das partículas durante a remoção térmica depende da área superficial por unidade de volume e, dessa forma, partículas irregulares interferem na remoção do ligante durante a extração térmica.

Um outro ponto abordado tanto por Ebenhoech & Wohlfromm (1995), como também por Hu & Hwang (2000), é que o carbono resultante da decomposição do ligante é imediatamente atraído pelo ferro durante a remoção térmica.

No trabalho aqui realizado, como o portador de liga Fe_3P possuía um formato irregular (Figura 5.3) e um pequeno tamanho de partícula, à medida que sua quantidade volumétrica foi gradativamente aumentando na liga Fe-7Ni, conforme pode ser visto na Tabela 5.5, a remoção térmica sob fluxo de hidrogênio se tornou ineficiente, resultando em altos níveis de carbono residual no componente sinterizado, como observado na Tabela 6.6.

Durante a etapa de sinterização, a difusão superficial foi acelerada em função da elevada energia de superfície disponível no sistema, fazendo com que a superfície externa dos componentes fechasse a porosidade antes de todo ligante ter sido removido. Dessa forma, uma parte do carbono residual do ligante difundiu para o volume da matriz, enquanto que uma outra parte ficou impregnada superficialmente no componente na forma de grafita. Esse fato pôde ser comprovado através da realização de ensaios de difração de raios-X em amostras sinterizadas a 1120 °C para a liga Fe-7Ni-0,8P em duas condições: (i) bruta de sinterização e (ii) sinterizada e lixada (Figura 6.52).

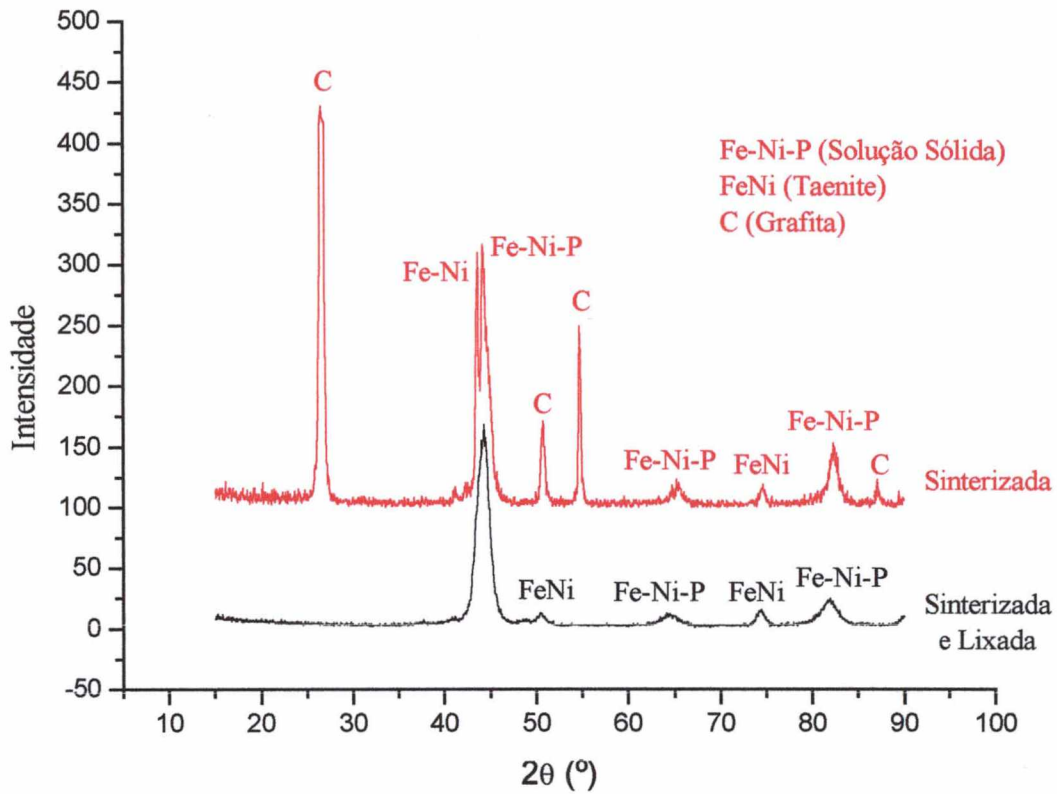


Figura 6.52 – Difratoograma para a liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 1120 °C.

Verifica-se que o lixamento superficial praticamente eliminou o carbono que estava impregnado na superfície da amostra sinterizada a 1120 °C, mas a falta de homogeneização apresentada por esta liga após o lixamento ainda persiste, como pode ser observado, novamente, pela presença da fase *Taenite*.

O alto teor de carbono residual encontrado em ligas Fe-Ni-P, submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio, também foi observado por Chan & Lin (1999), que atribuíram esse fenômeno a alta quantidade de matéria orgânica contida no ligante e ao carbono proveniente dos pós utilizados. Ainda segundo estes autores, um outro fator que pode ter contribuído para esse alto teor de carbono residual é uma complexa interação entre os elementos fósforo e carbono.

6.6. Remoção Térmica por Oxidação

A técnica de oxidação das amostras injetadas consiste em expor os componentes a uma atmosfera rica em oxigênio, a uma temperatura tal que o carbono presente no ligante venha a se combinar com o oxigênio e possa, assim, ser retirado do componente na forma de gases voláteis (CO ou CO₂). Esta técnica só pode ser adequadamente utilizada quando os elementos que constituem propriamente a liga possuam uma baixa afinidade pelo oxigênio, fazendo com que seus óxidos possam ser facilmente removidos na etapa de sinterização.

Para a remoção térmica do ligante por oxidação, os corpos-de-prova foram aquecidos até a temperatura de 250 °C por um tempo médio de 30 horas. O resultado com relação à perda de massa para cada liga está apresentado na Tabela 6.19.

Tabela 6.19 – Perda de massa média (%) e desvio-padrão para os corpos-de-prova após remoção térmica ao ar

Liga	Perda de massa média (%)
Fe-7Ni	7,53 ± 0,18
Fe-7Ni-0,2P	7,22 ± 0,11
Fe-7Ni-0,4P	7,17 ± 0,18
Fe-7Ni-0,6P	7,35 ± 0,10
Fe-7Ni-0,8P	7,08 ± 0,05
Fe-0,4P	7,15 ± 0,05
Fe-0,8P	7,03 ± 0,07

É necessário ressaltar que neste valor de perda de massa encontrado está associado um certo nível de oxidação dos elementos metálicos que constituem a liga, o que faz com que não se tenha um controle absoluto da perda de massa do material orgânico. Um outro fato a ser levantado é que, diferentemente da remoção térmica sob fluxo de hidrogênio, onde era necessária uma etapa de pré-sinterização para garantir o posterior manuseio dos componentes, aqui esta resistência é dada pelo próprio óxido criado durante a remoção da matéria orgânica. Este atua formando um intertravamento entre as partículas, mantendo-as no seu local adequado, garantindo desta forma a integridade estrutural do componente. Na Figura 6.53 pode ser visto o componente após a remoção térmica por oxidação.

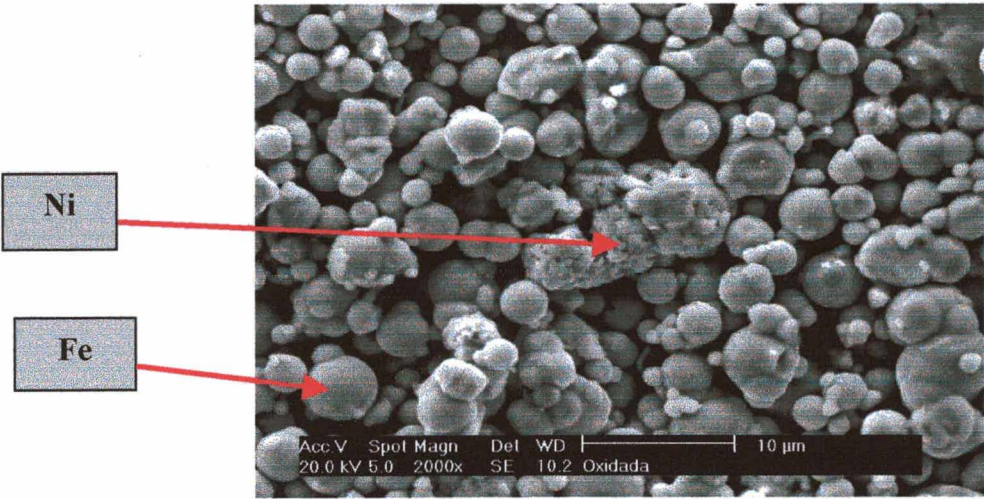


Figura 6.53 – Liga Fe₇Ni após oxidação.

Percebe-se claramente na Figura 6.53 a presença de partículas individuais de ferro e níquel, levando a concluir que durante a oxidação a 250 °C praticamente não ocorreu difusão entre estes elementos.

6.6.1. Evolução da Sinterização Através da Dilatometria

A evolução da sinterização para as amostras oxidadas foi analisada através de ensaios dilatométricos, cujos resultados estão apresentados na Figura 6.54.

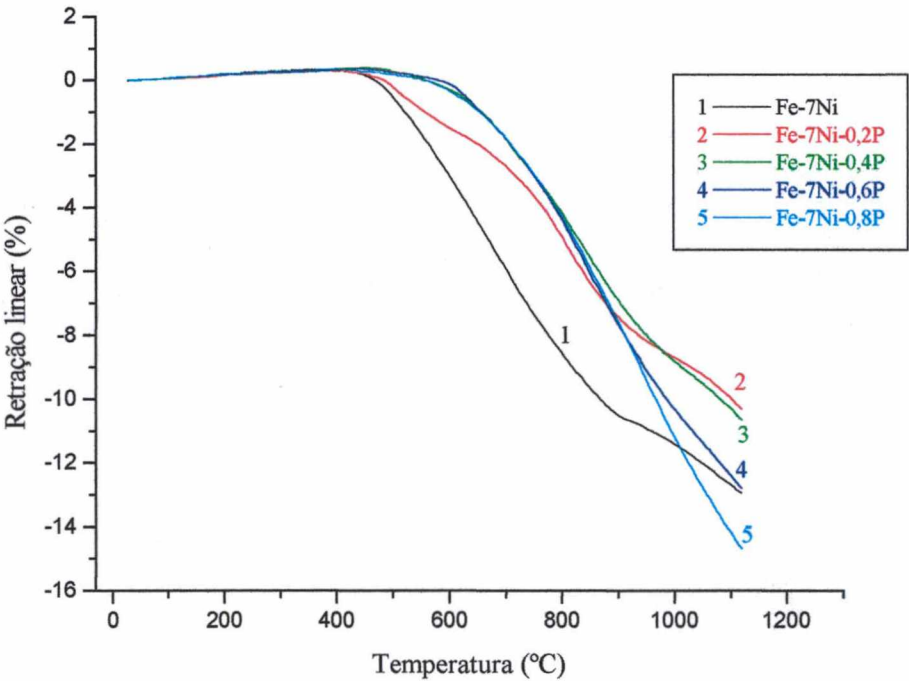


Figura 6.54 – Curvas dilatométricas para amostras submetidas a remoção térmica ao ar.

Comparando as Figuras 6.54 e 6.6, percebe-se que as amostras oxidadas das ligas Fe-7Ni-0,4P, Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P não apresentaram as mudanças de comportamento a 745 e 975 °C encontradas para estas mesmas ligas submetidas a remoção térmica sob fluxo de hidrogênio.

6.6.2. Sinterização das Amostras Oxidadas

As amostras submetidas à oxidação foram sinterizadas em condições semelhantes às aquelas cuja remoção térmica foi efetuada sob fluxo de hidrogênio. A perda de massa para os corpos-de-prova em função da temperatura de sinterização pode ser observada na Tabela 6.20.

Tabela 6.20 – Perda de massa média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	9,06 ± 0,08	9,17 ± 0,10
Fe-7Ni-0,2P	8,82 ± 0,06	8,87 ± 0,02
Fe-7Ni-0,4P	8,99 ± 0,02	9,00 ± 0,04
Fe-7Ni-0,6P	9,06 ± 0,03	9,06 ± 0,01
Fe-7Ni-0,8P	9,08 ± 0,03	9,07 ± 0,02
Fe-0,4P	8,98 ± 0,07	8,89 ± 0,01
Fe-0,8P	9,09 ± 0,02	9,08 ± 0,04

Ao comparar os valores encontrados na Tabela acima com aqueles da Tabela 6.5, percebe-se que os corpos-de-prova que foram submetidos à oxidação apresentaram, após a sinterização, uma perda de massa superior aos dos componentes submetidos à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio. Um outro ponto analisado é que, conforme já tinha sido observado no item 6.4, a perda de massa encontrada após a sinterização superou 8,5 %, confirmando assim que a quantidade relativa de ligante na massa estava relativamente maior do que aquela previamente estabelecida.

6.6.3. Análise do Carbono Residual nos Componentes Sinterizados

Os resultados encontrados com relação ao teor de carbono residual contido nas amostras sinterizadas a 980 e 1120 °C são observados na Tabela 6.21.

Tabela 6.21 – Teor de carbono residual (% massa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	0,0240 ± 0,0023	0,0583 ± 0,0015
Fe-7Ni-0,2P	0,0243 ± 0,0031	0,0398 ± 0,0033
Fe-7Ni-0,4P	0,0248 ± 0,0012	0,0366 ± 0,0075
Fe-7Ni-0,6P	0,0222 ± 0,0059	0,0540 ± 0,0061
Fe-7Ni-0,8P	0,0295 ± 0,0046	0,0428 ± 0,0027
Fe-0,4P	0,0219 ± 0,0026	0,0368 ± 0,0048
Fe-0,8P	0,0095 ± 0,0018	0,0230 ± 0,0012

Os valores encontrados para o teor de carbono residual nas duas temperaturas de sinterização se encontram bem abaixo daqueles que foram observados quando o processo de remoção de ligante empregado foi através de fluxo de hidrogênio, o que pode ser comprovado quando se comparam as Tabelas 6.21 e 6.6.

6.6.4. Avaliação da Homogeneização Através da Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,2P sinterizadas nas temperaturas de 980 e 1120 °C estão apresentados nas Figuras 6.55 e 6.56.

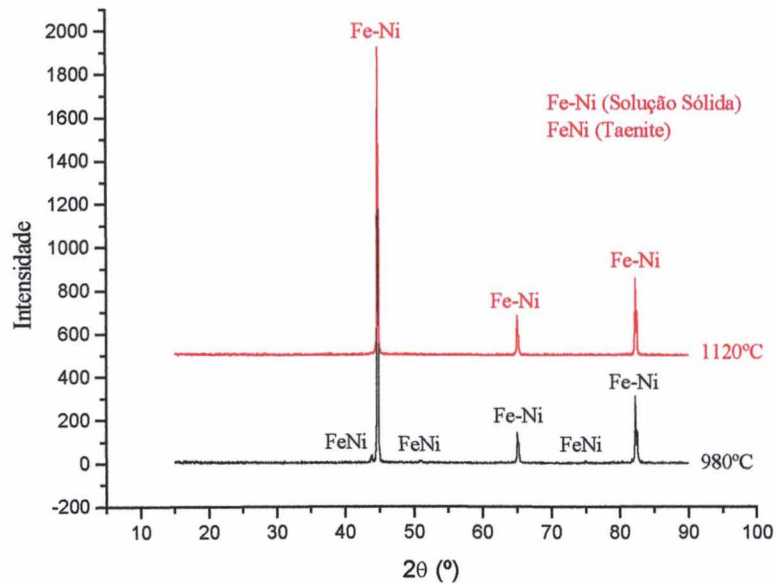


Figura 6.55 – Difratomogramas da liga Fe-7Ni sinterizada a 980 e 1120 °C após remoção térmica por oxidação.

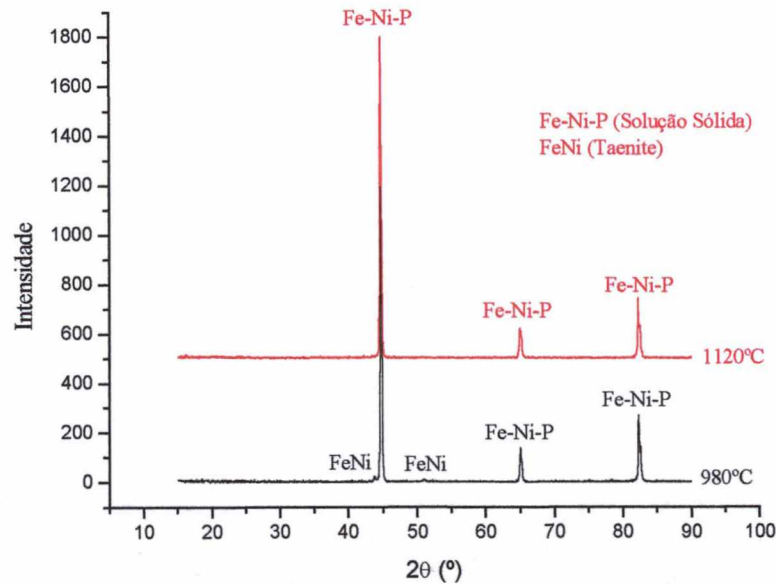


Figura 6.56 – Difratomogramas da liga Fe-7Ni-0,2P sinterizada a 980 e 1120 °C após remoção térmica por oxidação.

Analisando as Figuras 6.55 e 6.56 percebe-se que para a temperatura de sinterização de 980 °C os difratogramas apresentam, além dos picos característicos da solução sólida resultante, pequenas alterações que, assim como para as amostras submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio foram identificados como *Taenite*. Para temperatura de 1120 °C, tanto a liga Fe-7Ni como Fe-7Ni-0,2P apresentaram apenas os picos correspondentes a solução sólida, levando a concluir que a elevação da temperatura de sinterização implica em uma maior

homogeneização da liga. Os difratogramas da liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C podem ser vistos na Figura 6.57.

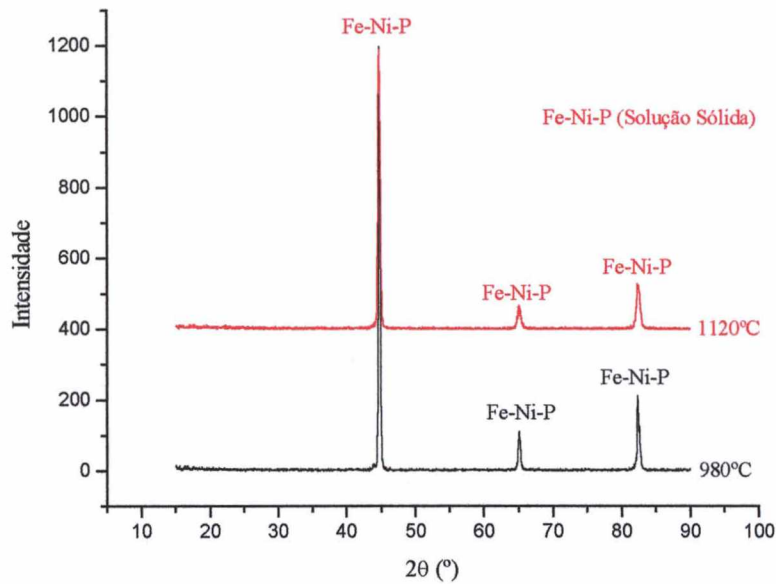


Figura 6.57 – Difratogramas da liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 980 e 1120 °C após remoção térmica por oxidação.

Comparando-se as Figuras 6.57 e 6.12 observa-se que a liga Fe-7Ni-0,8P, que foi submetida a remoção térmica por oxidação, apresentou uma homogeneização bem mais efetiva, independente da temperatura de sinterização empregada, além de não apresentar carbono residual.

6.6.5. Análise da Retração Dimensional

Os resultados observados com relação a retração dimensional para as amostras sinterizadas a 980 e 1120 °C estão apresentados na Tabela 6.22.

Tabela 6.22 – Retração dimensional média (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	11,16 ± 0,49	14,64 ± 0,71
Fe-7Ni-0,2P	11,30 ± 0,27	15,14 ± 0,10
Fe-7Ni-0,4P	11,12 ± 0,56	15,06 ± 0,52
Fe-7Ni-0,6P	11,73 ± 0,62	15,21 ± 0,65
Fe-7Ni-0,8P	13,00 ± 0,15	15,64 ± 0,23
Fe-0,4P	13,82 ± 0,66	15,87 ± 0,73
Fe-0,8P	15,25 ± 0,62	16,97 ± 0,53

Da mesma forma como foi encontrado anteriormente (Tabela 6.7), o aumento na temperatura de sinterização influenciou diretamente na retração dimensional apresentada pelos corpos-de-prova após a sinterização. Um outro fato observado é que para as duas condições de remoção de ligante empregadas, a liga Fe-0,8P apresentou a maior retração dimensional e a menor diferença relativa, quando analisada do ponto de vista da temperatura de sinterização.

6.6.6. Análise da Densidade

Os valores encontrados para densidade dos corpos-de-prova após a sinterização podem ser vistos na Tabela 6.23.

Tabela 6.23 – Densidade média (g/cm³) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	6,31 ± 0,12	6,97 ± 0,07
Fe-7Ni-0,2P	6,44 ± 0,05	7,10 ± 0,01
Fe-7Ni-0,4P	6,57 ± 0,08	7,16 ± 0,08
Fe-7Ni-0,6P	6,75 ± 0,04	7,32 ± 0,02
Fe-7Ni-0,8P	6,85 ± 0,08	7,43 ± 0,01
Fe-0,4P	7,28 ± 0,14	7,49 ± 0,02
Fe-0,8P	7,31 ± 0,02	7,64 ± 0,01

A introdução do fósforo à liga Fe-7Ni resulta em um contínuo aumento na densidade das ligas, comprovado através dos resultados apresentados na Tabela 6.23. Esse comportamento linear demonstrado pela densidade, quando comparado com a Tabela 6.8 mostra que a retenção de carbono existente nas amostras submetidas à remoção de ligante sob hidrogênio interferiu na densificação dos componentes. A densidade relativa para cada liga em função da sua densidade teórica pode ser vista na Tabela 6.24.

Tabela 6.24 – Densidade relativa (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	79,45	87,76
Fe-7Ni-0,2P	81,21	89,53
Fe-7Ni-0,4P	82,97	90,43
Fe-7Ni-0,6P	85,38	92,59
Fe-7Ni-0,8P	86,77	94,12
Fe-0,4P	92,79	95,46
Fe-0,8P	93,45	97,68

6.6.7. Análise da Porosidade, Tamanho Médio e Fator de Forma dos Poros Residuais

Os resultados encontrados com relação à porosidade residual para as amostras sinterizadas a 980 e 1120 °C estão apresentados na Tabela 6.25.

Tabela 6.25 – Porosidade residual (%) para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	19,61	9,94
Fe-7Ni-0,2P	18,96	9,19
Fe-7Ni-0,4P	15,39	7,96
Fe-7Ni-0,6P	16,12	7,45
Fe-7Ni-0,8P	14,60	5,50
Fe-0,4P	8,80	3,65
Fe-0,8P	8,09	3,52

Constata-se, mais uma vez, que a temperatura de sinterização é um parâmetro fundamental na redução da porosidade residual das amostras injetadas. Nas Figuras 6.58 e 6.59 podem ser vistas as microestruturas resultantes para as ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P submetidas à remoção térmica por oxidação e sinterizadas a 1120 °C.

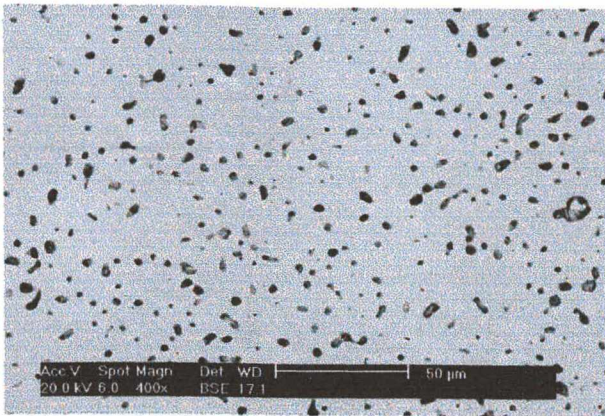


Figura 6.58 – Fe7Ni0,6P (Ts = 1120 °C)

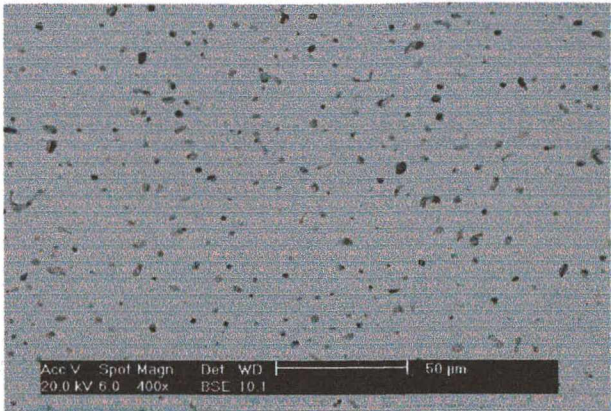


Figura 6.59 – Fe7Ni0,8P (Ts = 1120 °C)

Comparando-se as Figuras 6.58 e 6.22 nota-se que a microestrutura para a amostra submetida à remoção térmica por oxidação não apresenta partículas de segunda fase. Esta mesma análise também é válida para liga Fe-7Ni-0,8P, quando se comparam as Figuras 6.59 e 6.24.

Desta forma, fica claro que os precipitados de segunda fase encontrados para as ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio e sinterizadas a 1120 °C estão diretamente associados à presença de carbono residual contido nas mesmas.

O tamanho médio dos poros residuais para as ligas sinterizadas pode ser observado na Tabela 6.26, onde também é possível avaliar o fator de forma para estas ligas, de acordo com a sua respectiva temperatura de sinterização.

Tabela 6.26 – Tamanho médio e fator de forma dos poros residuais para amostras sinterizadas a 980 e 1120 °C por 60 minutos

Liga	Tamanho médio dos poros (μm)		Fator de forma (ϕ)	
	980 °C	1120 °C	980 °C	1120 °C
Fe-7Ni	4,55	3,10	0,63	0,72
Fe-7Ni-0,2P	3,91	2,51	0,65	0,77
Fe-7Ni-0,4P	4,38	2,92	0,68	0,78
Fe-7Ni-0,6P	4,39	2,99	0,72	0,85
Fe-7Ni-0,8P	3,76	2,41	0,71	0,87
Fe-0,4P	2,81	1,47	0,76	0,79
Fe-0,8P	2,54	1,14	0,73	0,84

Conclui-se que a elevação da temperatura de sinterização implica diretamente na redução do tamanho médio e no aumento da circularidade dos poros residuais. Estas características foram observadas para todas as ligas estudadas.

6.6.8. Análise da Microestrutura

As microestruturas resultantes para as ligas que foram submetidas à remoção térmica por oxidação também foram analisadas. Nas Figuras 6.60 a 6.63 estão apresentadas as microestruturas para as ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P sinterizadas a 980 e 1120 °C.



Figura 6.60 – Fe7Ni0,6P - 980 °C (200x - MO).

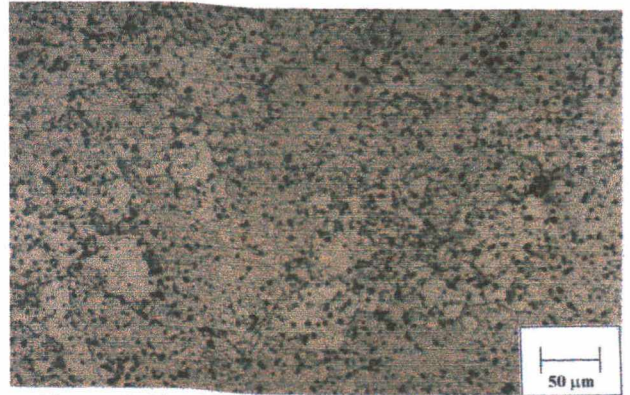


Figura 6.61 – Fe7Ni0,6P - 1120 °C (200x - MO).

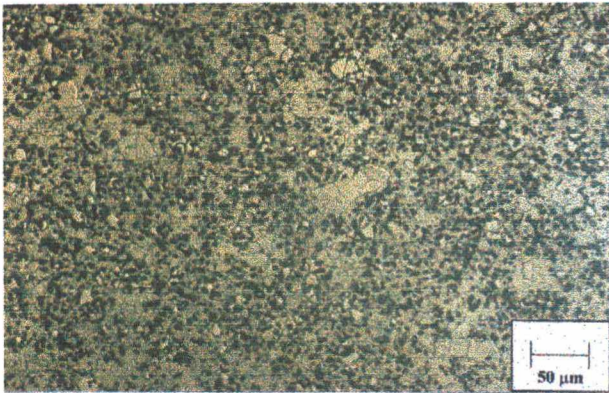


Figura 6.62 – Fe7Ni0,8P - 980 °C (200x - MO).



Figura 6.63 – Fe7Ni0,8P - 1120 °C (200x - MO).

Analisando a Figura 6.60 percebe-se que, para temperatura de sinterização de 980 °C a microestrutura da liga Fe-7Ni-0,6P apresenta-se heterogênea, com duas fases distintas. A mesma análise é válida para a liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada nesta temperatura (Figura 6.62).

Para a liga Fe-7Ni-0,6P sinterizada a 1120 °C a microestrutura se mostra menos heterogênea, mas ainda revela a presença de duas fases distintas, como pode ser visto na Figura 6.61. Medidas de microdureza nesta amostra mostraram que a região mais clara apresentou um valor de $237,00 \text{ HV} \pm 16,08$, enquanto que na região mais escura (onde se encontram pequenas lamelas) o valor encontrado foi $325,20 \text{ HV} \pm 8,78$.

Já para liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada a 1120 °C a microestrutura apresentada na Figura 6.63 revela a presença de pequenas lamelas distribuídas sobre toda a matriz, o que nos leva a concluir que algum constituinte foi expulso da matriz. A microdureza encontrada para esta liga foi $343,70 \text{ HV} \pm 29,10$.

Para analisar e identificar o aparecimento dessas lamelas foram estudadas também as microestruturas das ligas Fe-7Ni e Fe-0,8P sinterizadas a 1120 °C, conforme mostrado nas Figuras 6.64 e 6.65.



Figura 6.64 – Fe7Ni - 1120 °C (200x - MO).

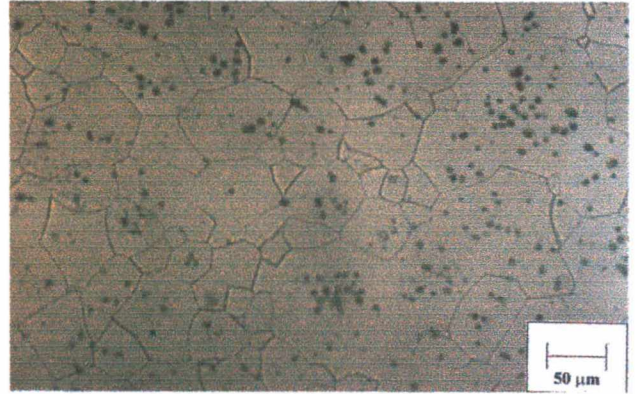


Figura 6.65 – Fe0,8P - 1120 °C (200x - MO).

Em nenhuma das duas Figuras (6.64 e 6.65) são encontradas lamelas como aquelas observadas nas ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P sinterizadas a 1120 °C. Desta forma, o aparecimento das lamelas nestas ligas está diretamente associado à cinética de sinterização envolvendo conjuntamente os elementos níquel e fósforo.

Apesar da solubilidade do níquel no ferro gama ser 100 %, a presença conjunta durante a sinterização no campo austenítico de um elemento essencialmente ferrítico como é o fósforo, em teores acima de 0,4 %, faz com que a austenita do ferro enriqueça em fósforo e, assim sendo, expulse o níquel para fora da matriz. Esse efeito se dá preponderantemente em virtude da difusividade do fósforo na ferrita a 1120 °C ser da ordem de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, enquanto que para mesma temperatura a difusividade do níquel na austenita é de aproximadamente $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Lindskog *et al.*, 1977). Assim, quando as amostras contendo níquel e teores acima de 0,4 % de fósforo foram resfriadas à temperatura ambiente, as regiões austeníticas ricas em níquel se transformaram em martensita cúbica, ou como é mais conhecida, martensita de níquel.

Comparando-se as Figuras 6.61 e 6.38 percebe-se a diferença existente entre a martensita cúbica proveniente da austenita retida e aquela resultante do carbono residual contido nas amostras submetidas a remoção térmica sob fluxo de hidrogênio.

6.6.9. Resistência à Tração

Da mesma forma como se procedeu com relação às ligas submetidas à remoção térmica sob hidrogênio, foram realizados ensaios de tração para verificação da resistência à ruptura, resistência ao escoamento e alongamento para as amostras submetidas à remoção térmica por oxidação. Os resultados encontrados para as amostras sinterizadas com relação à resistência à ruptura podem ser observados na Tabela 6.27.

Tabela 6.27 – Resistência à ruptura média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	201,37 ± 13,09	365,93 ± 18,58
Fe-7Ni-0,2P	324,43 ± 48,84	427,87 ± 60,23
Fe-7Ni-0,4P	292,93 ± 9,52	500,50 ± 41,69
Fe-7Ni-0,6P	435,31 ± 8,44	712,63 ± 23,14
Fe-7Ni-0,8P	504,60 ± 33,21	765,20 ± 20,96
Fe-0,4P	441,53 ± 6,19	474,13 ± 44,89
Fe-0,8P	566,23 ± 42,82	612,60 ± 27,15

A variação da resistência à ruptura com o teor de fósforo e com a temperatura de sinterização, para as duas condições de remoção térmica empregadas, pode ser vista na Figura 6.66.

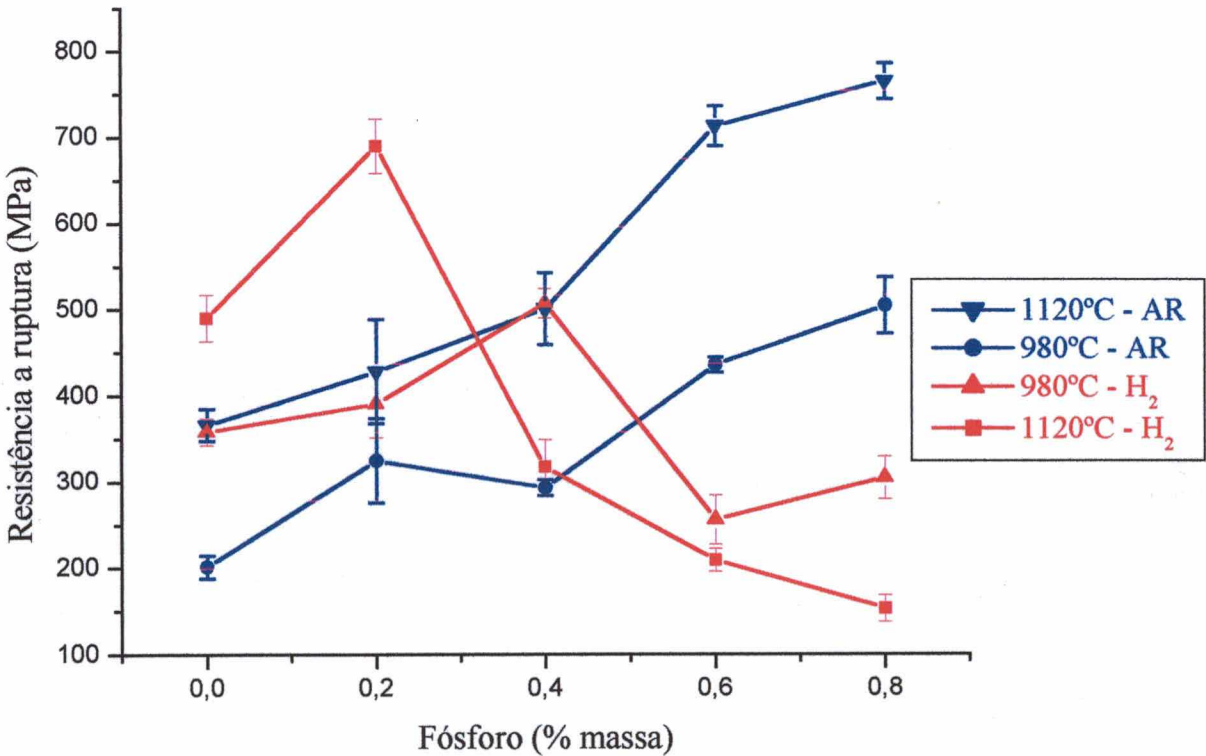


Figura 6.66 – Variação da resistência à ruptura com a introdução do fósforo e temperatura de sinterização.

Na Figura 6.66 observa-se que o carbono residual contido nas amostras submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio interferiu diretamente na resistência à ruptura dos componentes sinterizados, tanto a 980 como a 1120 °C. Enquanto para as amostras submetidas à remoção térmica ao ar a tendência é de aumento na resistência a ruptura com o aumento do teor de fósforo, as amostras que foram submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio demonstraram um comportamento inverso, ou seja, para maiores teores de fósforo houve uma queda no valor da resistência à ruptura. Essa diminuição na resistência está diretamente relacionada ao efeito conjunto do fósforo e carbono e, conseqüentemente, à microestrutura resultante do processo de sinterização.

O alongamento à tração para as amostras que foram submetidas à remoção ao ar pode ser visto na Tabela 6.28.

Tabela 6.28 – Alongamento médio (%) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	6,93 ± 0,57	13,12 ± 1,03
Fe-7Ni-0,2P	4,60 ± 1,05	6,14 ± 0,35
Fe-7Ni-0,4P	2,91 ± 1,29	2,96 ± 1,92
Fe-7Ni-0,6P	2,43 ± 0,80	2,53 ± 0,16
Fe-7Ni-0,8P	2,82 ± 0,77	3,29 ± 1,45
Fe-0,4P	12,01 ± 1,26	13,58 ± 1,49
Fe-0,8P	16,41 ± 1,18	18,94 ± 1,28

Na Figura 6.67 observa-se a influência da introdução do fósforo e da temperatura de sinterização sobre o alongamento, para as duas condições de remoção térmica empregadas. Verifica-se que tanto o fósforo como o carbono contribuem para a queda no alongamento a tração.

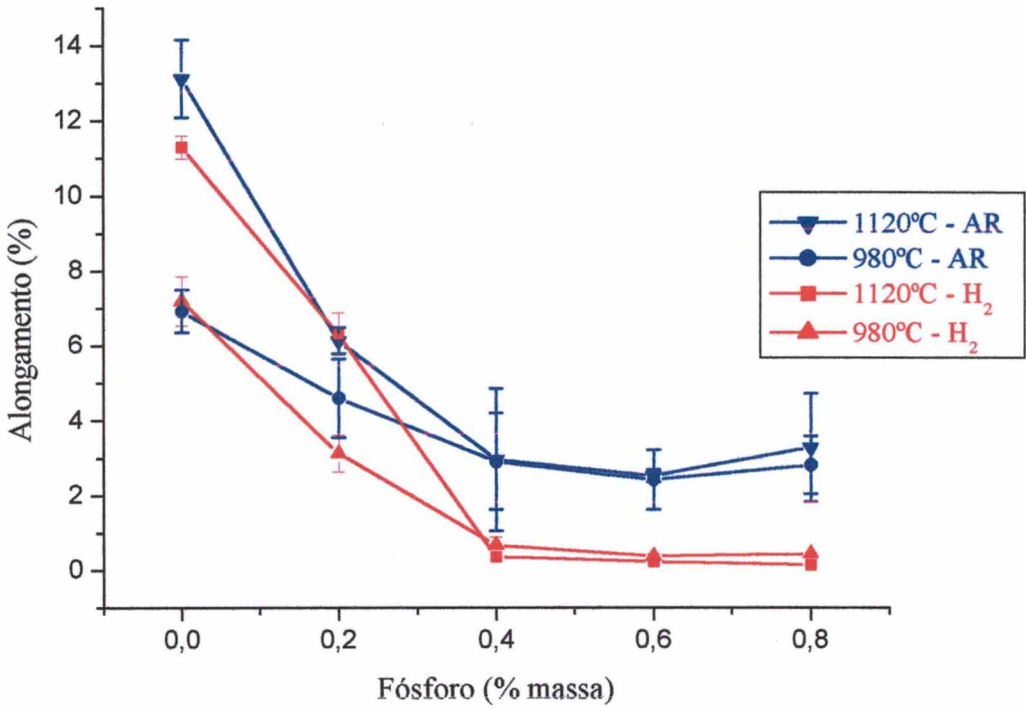


Figura 6.67 – Variação do alongamento com a introdução do fósforo e temperatura de sinterização.

O limite de resistência ao escoamento para as ligas sinterizadas pode ser observado na Tabela 6.29.

Tabela 6.29 – Resistência ao escoamento média (MPa) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	148,21 ± 8,77	283,16 ± 7,76
Fe-7Ni-0,2P	247,23 ± 29,82	349,69 ± 38,04
Fe-7Ni-0,4P	232,88 ± 25,39	441,20 ± 35,59
Fe-7Ni-0,6P	311,71 ± 21,03	506,95 ± 18,45
Fe-7Ni-0,8P	379,40 ± 42,78	574,48 ± 13,85
Fe-0,4P	321,54 ± 10,78	346,04 ± 17,77
Fe-0,8P	466,01 ± 15,97	521,67 ± 45,37

6.6.10. Dureza Aparente

A dureza aparente para as ligas que foram sinterizadas após oxidação pode ser observada na Tabela 6.30.

Tabela 6.30 – Dureza aparente média (HB) e desvios-padrão para os corpos-de-prova após sinterização isotérmica por 60 minutos

Liga	Temperatura de sinterização (°C)	
	980	1120
Fe-7Ni	82,00 ± 3,37	114,25 ± 2,87
Fe-7Ni-0,2P	85,00 ± 1,63	140,00 ± 2,00
Fe-7Ni-0,4P	109,75 ± 2,06	174,00 ± 4,08
Fe-7Ni-0,6P	140,00 ± 2,00	207,50 ± 7,00
Fe-7Ni-0,8P	180,50 ± 3,00	216,00 ± 4,00
Fe-0,4P	121,00 ± 0,00	142,00 ± 0,00
Fe-0,8P	161,50 ± 5,00	186,50 ± 3,00

Verifica-se que a introdução do fósforo à liga Fe-7Ni favorece o aumento da dureza nos componentes sinterizados, para os dois níveis de temperatura empregados. Pode-se ainda observar que o fósforo atua em conjunto com o níquel no sentido de aumentar a dureza nos componentes sinterizados.

Através da Figura 6.68 tem-se a noção exata do efeito da introdução do fósforo, do carbono residual, bem como da temperatura de sinterização na dureza aparente das ligas sinterizadas.

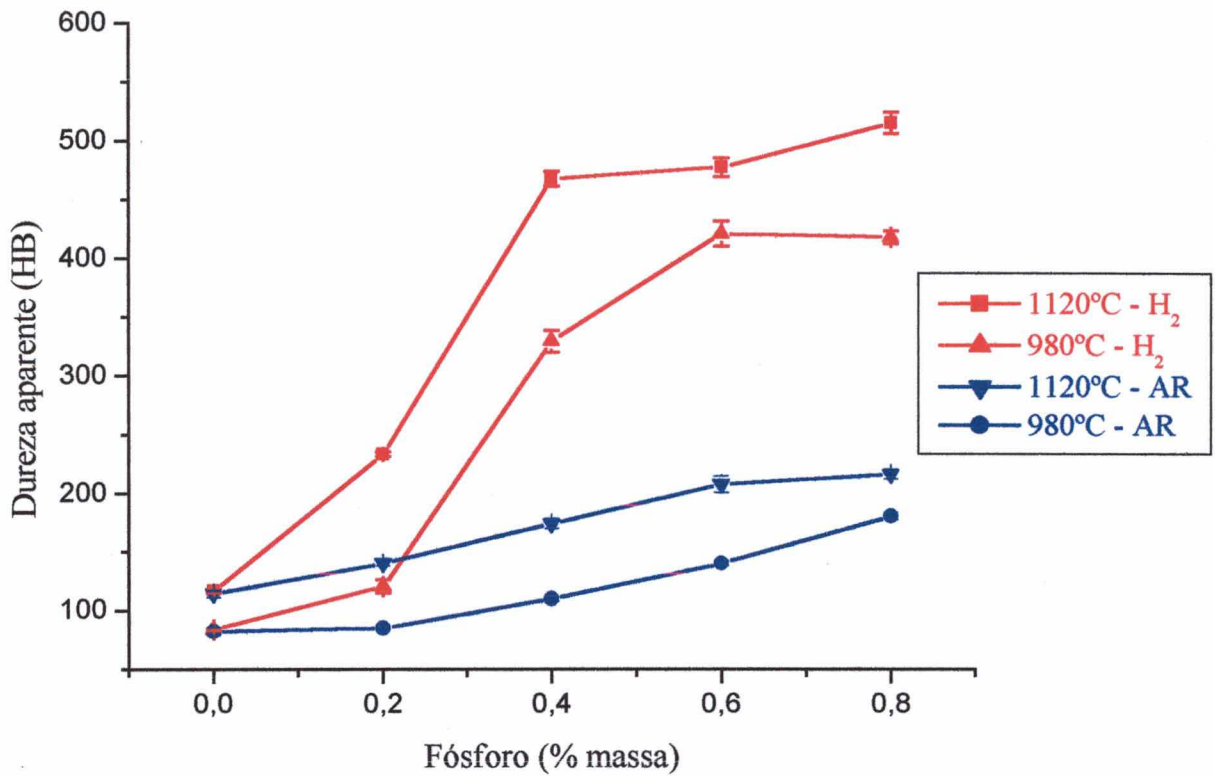


Figura 6.68 – Variação da dureza aparente com a introdução do fósforo e temperatura de sinterização.

6.6.11. Evolução da Densidade com o Tempo de Patamar Isotérmico

Assim como procedeu-se para as amostras submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio, a densidade das amostras sinterizadas e removidas por oxidação também foram avaliadas em função do tempo de patamar isotérmico. As temperaturas de sinterização empregadas foram 980 e 1120 °C e os tempos de patamar 10 e 240 minutos.

Na temperatura de 980 °C, todas as ligas apresentaram um substancial aumento na densificação quando o tempo de patamar foi alterado de 10 para 240 minutos. Já para temperatura de sinterização de 1120 °C, o aumento no tempo de patamar isotérmico também implicou em valores de densidade mais altos, mas com uma variação menor do que aquela apresentada para temperatura de 980 °C.

Os resultados encontrados para densidade com o aumento do tempo de patamar podem ser vistos nas Tabelas 6.31 e 6.32.

Tabela 6.31 – Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 980 °C

Liga	Tempo de patamar (minutos)	
	10	240
Fe-7Ni	$6,16 \pm 0,04$	$7,07 \pm 0,01$
Fe-7Ni-0,2P	$6,12 \pm 0,04$	$7,05 \pm 0,02$
Fe-7Ni-0,4P	$6,13 \pm 0,03$	$7,09 \pm 0,04$
Fe-7Ni-0,6P	$6,31 \pm 0,03$	$7,24 \pm 0,05$
Fe-7Ni-0,8P	$6,60 \pm 0,02$	$7,39 \pm 0,05$
Fe-0,4P	$6,98 \pm 0,03$	$7,58 \pm 0,03$
Fe-0,8P	$7,02 \pm 0,06$	$7,66 \pm 0,05$

Tabela 6.32 – Densidade média (g/cm^3) e desvios-padrão para amostras sinterizadas a 1120 °C

Liga	Tempo de patamar (minutos)	
	10	240
Fe-7Ni	$6,78 \pm 0,06$	$7,51 \pm 0,02$
Fe-7Ni-0,2P	$6,80 \pm 0,07$	$7,51 \pm 0,01$
Fe-7Ni-0,4P	$6,82 \pm 0,02$	$7,52 \pm 0,04$
Fe-7Ni-0,6P	$7,21 \pm 0,07$	$7,54 \pm 0,03$
Fe-7Ni-0,8P	$7,40 \pm 0,10$	$7,56 \pm 0,05$
Fe-0,4P	$7,51 \pm 0,04$	$7,64 \pm 0,01$
Fe-0,8P	$7,66 \pm 0,03$	$7,70 \pm 0,02$

Na Figura 6.69 observa-se a evolução da densidade para a liga Fe-7Ni com a introdução do fósforo, temperatura de sinterização e patamar isotérmico de sinterização.

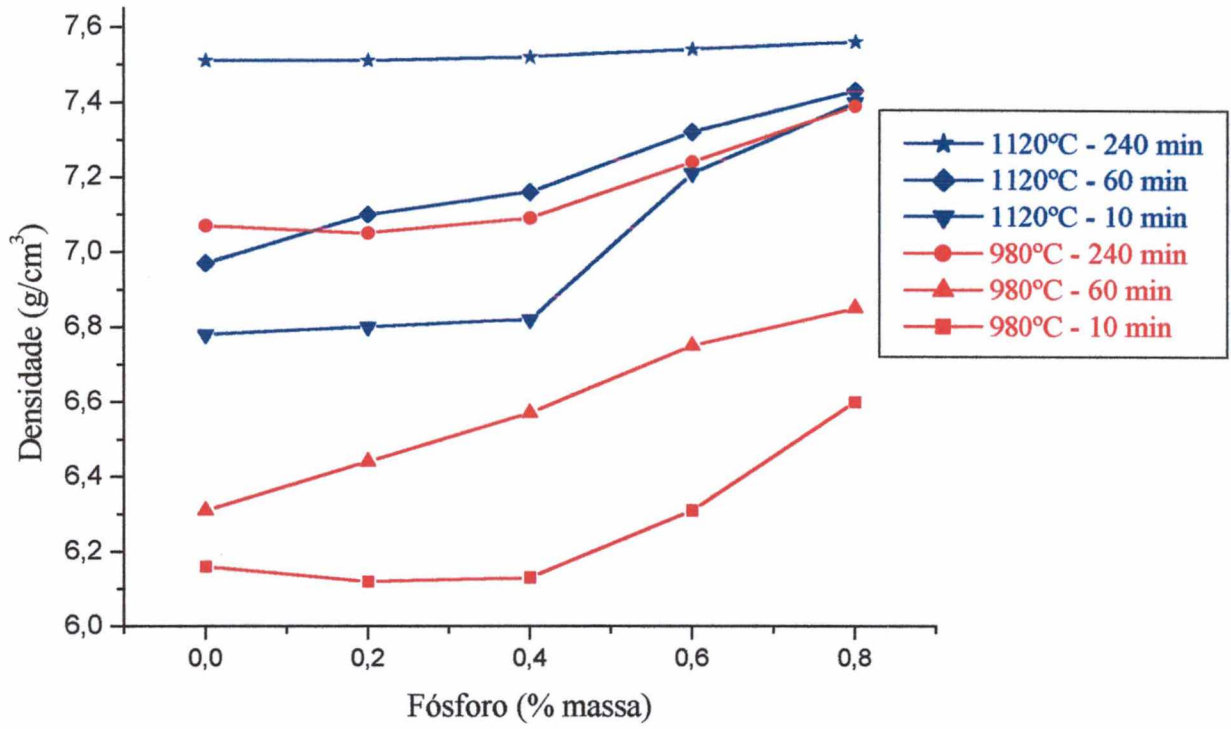


Figura 6.69 – Evolução da densidade para a liga Fe-7Ni submetida à remoção térmica por oxidação.

A evolução da sinterização com o tempo de patamar isotérmico também foi avaliada através de ensaios dilatométricos. As curvas resultantes para as temperaturas de 980 e 1120 °C estão apresentadas nas Figuras 6.70 e 6.71.

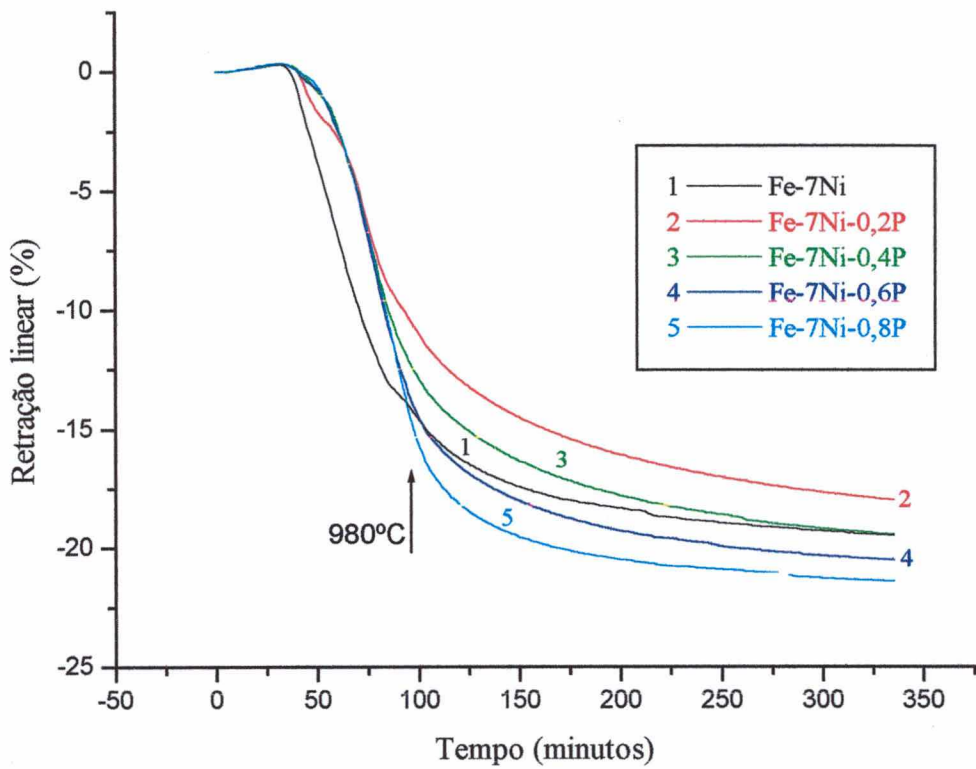


Figura 6.70 – Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 980 °C.

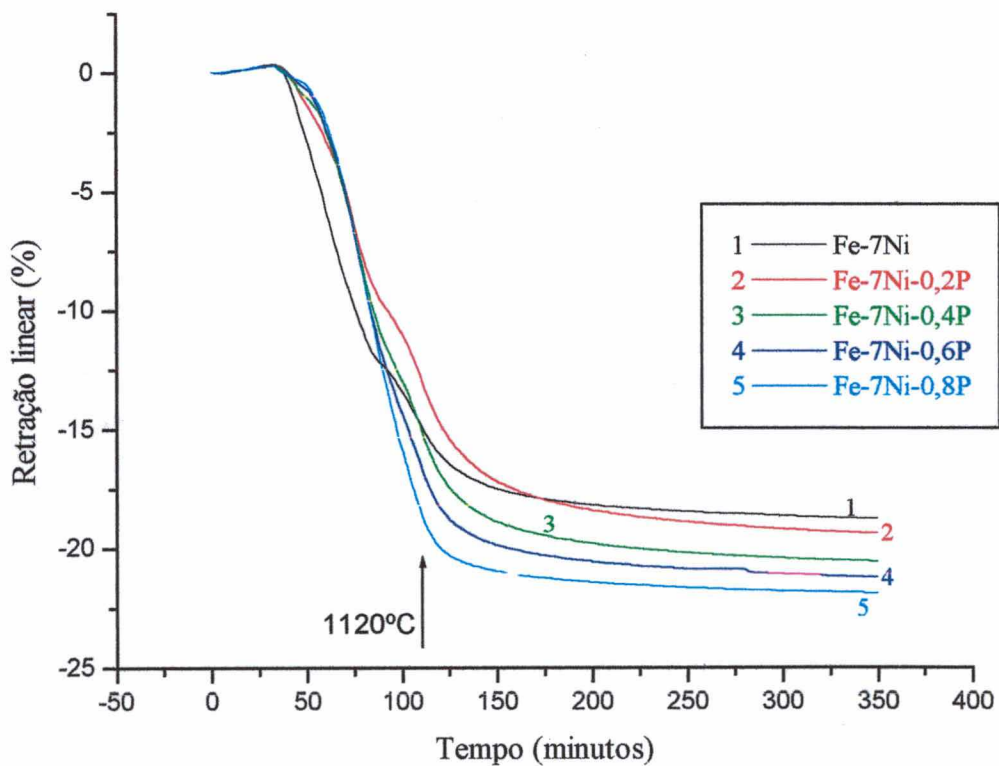


Figura 6.71 – Evolução da retração linear com o tempo de patamar isotérmico para temperatura de sinterização de 1120 °C.

Nas curvas dilatométricas da Figura 6.70 percebe-se que a retração linear continua em uma taxa relativamente alta após atingir a temperatura de sinterização de 980 °C, tendendo a estabilizar apenas quando o tempo de patamar isotérmico chega a aproximadamente 200 minutos.

Já para as ligas sinterizadas a 1120 °C, após atingirem a temperatura de sinterização isotérmica, a retração linear tende a estabilizar com aproximadamente 90 minutos de patamar isotérmico, como visto na Figura 6.71.

Dessa forma, os valores de densidade apresentados nas Tabelas 6.31 e 6.32 confirmam o que foi demonstrado experimentalmente através dos ensaios dilatométricos.

6.7. Discussões

Apesar do diagrama de equilíbrio Fe-Ni-P (Figura 4.7) apresentar regiões propensas à formação de fase líquida durante a sinterização a 1100 °C, as amostras injetadas e sinterizadas sem carbono não apresentaram evidências da sua presença, tanto do ponto de vista dilatométrico como microestrutural. A explicação para este fato pode estar fundamentada no pequeno tamanho de partícula utilizado para todos os elementos. De acordo com Lindskog *et al.* (1977), quando as partículas de ferro-fósforo são muito pequenas, o fósforo é absorvido através da difusão no estado sólido antes do material atingir a temperatura de fusão do eutético e então, nenhuma fase líquida é formada.

Entretanto, quando as ligas Fe-Ni-P com teores de fósforo acima de 0,4 % foram sinterizadas na presença de carbono a 1120 °C, o aparecimento da fase líquida foi constatado através de dilatometria, microestrutura e análise térmica diferencial. A explicação para este fenômeno pode ser dada a partir da cinética de sinterização imposta a liga. Como o carbono é um elemento que não tem afinidade nenhuma, tanto com o níquel como com o fósforo (Bain & Paxton, 1966), uma grande parte desse elemento deve ter migrado por difusão para a matriz ferrítica, isolando as regiões de Fe₃P juntamente com níquel. Dessa forma, essas regiões ricas em fósforo juntamente com níquel, ferro e carbono formaram um eutético, com temperatura de fusão próxima a 975 °C, conforme foi mostrado através da análise dilatométrica (Figura 6.6) e DTA (Figura 6.51).

Para o sistema Fe-Ni-P submetido à remoção térmica por oxidação, ou seja, com baixos teores de carbono, além da difusão no estado sólido do fósforo para o ferro, existe ainda a possibilidade de difusão do fósforo para o níquel e, assim sendo, a formação de novos

compostos, como por exemplo, Ni_3P , Ni_2P , Ni_6P_5 , NiP_2 ou NiP_3 , conforme observado por Hansen (1967).

De certa forma, a introdução do fósforo à liga Fe-7Ni causa uma acirrada disputa entre o níquel e o fósforo em busca das partículas de ferro durante a elevação da temperatura de sinterização. Essa busca pelo ferro pode ser melhor entendida levantando-se um perfil de sinterização para uma liga FeNiP. Nas Figuras 6.72 a 6.76 podem ser vistas as microestruturas congeladas nas temperaturas de 700 a 1100 °C para liga Fe-7Ni-0,4P. Essas amostras foram submetidas à remoção térmica por oxidação e, apresentaram um teor de carbono residual baixo após a sinterização (aproximadamente 0,05 %).

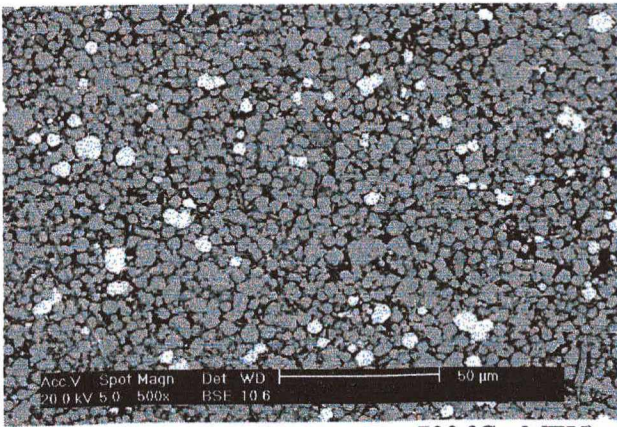


Figura 6.72 – Fe7Ni0,4P – (T = 700 °C - MEV).

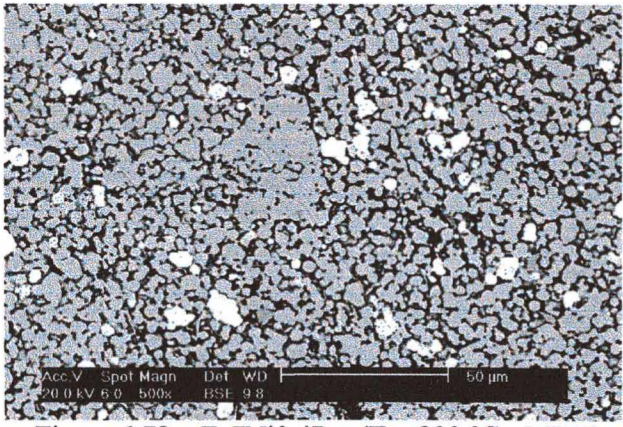


Figura 6.73 – Fe7Ni0,4P – (T = 800 °C - MEV).

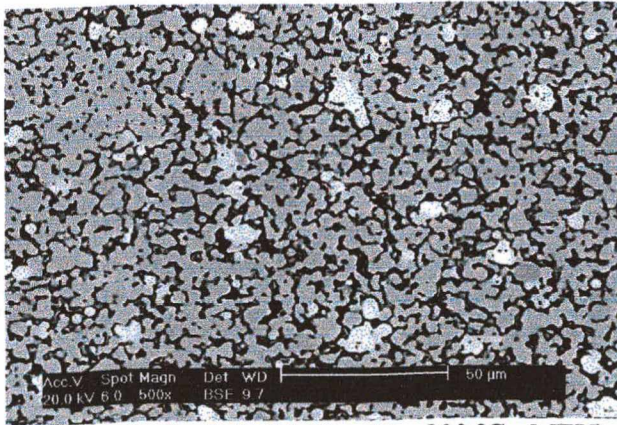


Figura 6.74 – Fe7Ni0,4P – (T = 900 °C - MEV).

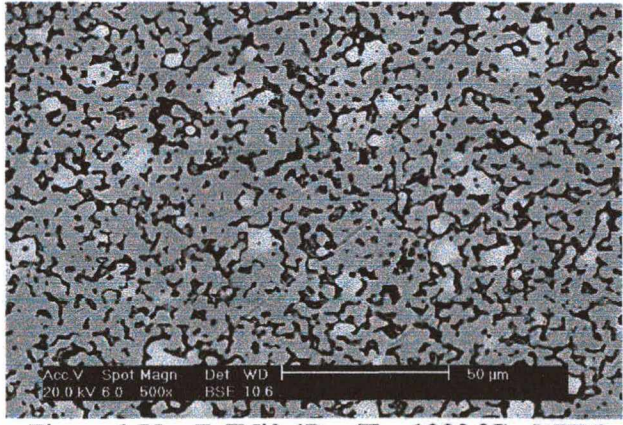


Figura 6.75 – Fe7Ni0,4P – (T = 1000 °C - MEV).

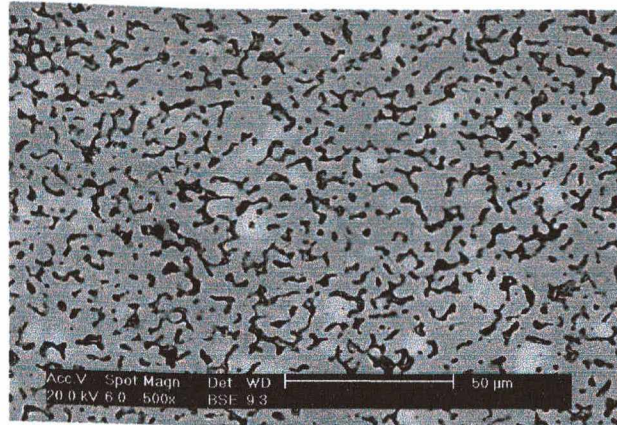


Figura 6.76 – Fe₇Ni_{0,4}P – (T = 1100 °C - MEV).

Na temperatura de 700 °C é possível identificar as partículas de níquel puro isoladas na matriz (partículas brancas). Entretanto, nesta mesma temperatura não é possível identificar as partículas de Fe₃P, levando-se a concluir que a difusão deste elemento para o ferro já tenha sido ativada. Nas temperaturas de 800 e 900 °C as partículas de níquel continuam praticamente puras, como visto nas Figuras 6.73 e 6.74. Quando a temperatura de sinterização é elevada para 1000 °C, apesar de ainda ser possível identificar regiões preferenciais de níquel na Figura 6.75, estas não se apresentam mais completamente isoladas. Na temperatura de 1100 °C apenas algumas poucas regiões ainda se mostram ricas em níquel (Figura 6.76).

O perfil de sinterização para a liga Fe-7Ni-0,4P mostra que as ligas Fe-Ni-P homogenizam mais rapidamente na região compreendida pelos elementos ferro e fósforo, fazendo com que o níquel necessite de temperaturas mais elevadas para uma melhor homogeneização. Essa condição está diretamente relacionada ao maior valor no coeficiente de difusão do fósforo no ferro, quando comparado com o níquel.

6.8. Sinterização em Escala Industrial

Para efeito de comparação em nível industrial, as ligas aqui estudadas foram submetidas a um ciclo completo de sinterização em escala industrial, com temperatura máxima de 1250 °C e tempo de patamar isotérmico de 180 minutos. A remoção térmica foi efetuada a partir de oxidação e a sinterização foi realizada sob atmosfera conjunta de argônio (90 %) e hidrogênio (10 %). Os resultados encontrados com relação à densidade, retração dimensional, porosidade e carbono residual, acompanhados dos seus respectivos desvios-padrão, constam na Tabela 6.33.

Tabela 6.33 – Densidade, retração dimensional, porosidade e carbono residual para amostras sinterizadas a 1250 °C por 180 minutos

Liga	Densidade (g/cm ³)	Retração dimensional (%)	Porosidade residual (%)	Carbono residual (%)
Fe-7Ni	7,62 ± 0,06	17,02 ± 0,39	3,24	0,0062 ± 0,0012
Fe-7Ni-0,2P	7,60 ± 0,04	17,02 ± 0,11	3,65	0,0059 ± 0,0015
Fe-7Ni-0,4P	7,59 ± 0,01	17,00 ± 0,20	3,58	0,0069 ± 0,0008
Fe-7Ni-0,6P	7,61 ± 0,01	17,05 ± 0,28	3,24	0,0069 ± 0,0011
Fe-7Ni-0,8P	7,66 ± 0,01	17,08 ± 0,14	2,47	0,0064 ± 0,0009
Fe-0,4P	7,72 ± 0,04	17,31 ± 0,09	2,12	0,0065 ± 0,0010
Fe-0,8P	7,77 ± 0,01	17,62 ± 0,18	1,56	0,0060 ± 0,0013

Analisando-se os dados, pode-se concluir que para a condição de sinterização industrial a introdução do fósforo na liga Fe-7Ni praticamente não altera a densificação final desta liga.

Já para as ligas Fe-P, os valores de densidade associados aos de retração dimensional e porosidade residual mostram claramente o efeito do fósforo durante a sinterização. Para a liga Fe-0,4P a densidade alcançada situa-se próximo a 98,40 % da densidade teórica, enquanto que na liga Fe-0,8P esse valor ultrapassa 99,00 %.

Em termos de tamanho médio dos poros residuais, a introdução do fósforo na liga Fe-7Ni também não influenciou de maneira positiva, como pode ser visto na Tabela 6.34. Também observa-se que, com relação ao fator de forma, quanto maior o teor de fósforo na liga Fe-7Ni, maior é a tendência ao arredondamento dos poros.

Entretanto, mais uma vez a liga Fe-0,8P apresentou o menor tamanho médio de poro, bem como o maior fator de forma de todas as ligas estudadas.

Tabela 6.34 – Tamanho médio (μm) e fator de forma (ϕ) dos poros residuais para amostras sinterizadas a 1250 °C por 180 minutos

Liga	Tamanho médio (μm)	Fator de forma (ϕ)
Fe-7Ni	1,46	0,79
Fe-7Ni-0,2P	2,16	0,85
Fe-7Ni-0,4P	2,35	0,84
Fe-7Ni-0,6P	2,33	0,86
Fe-7Ni-0,8P	1,80	0,91
Fe-0,4P	1,97	0,88
Fe-0,8P	1,31	0,92

Em termos de propriedades mecânicas, a introdução do fósforo na liga Fe-7Ni leva a um considerável aumento na resistência à ruptura e resistência ao escoamento dos componentes, com uma concomitante queda no valor do alongamento à tração. Através da Tabela 6.35 é possível perceber que o ponto de inflexão com relação a essas propriedades se situa em 0,6 % de fósforo, ou seja, a partir deste ponto existe uma tendência de queda tanto na resistência à ruptura como no escoamento. A dureza aparente encontrada nestas ligas apresentou um aumento contínuo com o aumento do teor de fósforo, chegando quase a duplicar comparando-se as ligas Fe-7Ni e Fe-7Ni-0,8P.

Tabela 6.35 – Propriedades mecânicas e respectivos desvios-padrão para amostras sinterizadas a 1250 °C por 180 minutos

Liga	Resistência à ruptura (MPa)	Resistência ao escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza aparente (HB)
Fe-7Ni	376,47 \pm 45,42	279,64 \pm 40,62	21,37 \pm 1,20	120,25 \pm 1,50
Fe-7Ni-0,2P	495,86 \pm 7,75	458,93 \pm 4,47	18,18 \pm 0,71	153,50 \pm 4,36
Fe-7Ni-0,4P	547,00 \pm 33,66	470,37 \pm 45,14	8,98 \pm 4,91	175,25 \pm 2,50
Fe-7Ni-0,6P	756,00 \pm 9,05	634,01 \pm 18,12	7,64 \pm 1,71	208,50 \pm 3,00
Fe-7Ni-0,8P	648,18 \pm 39,45	573,33 \pm 54,09	9,46 \pm 5,75	216,00 \pm 4,00
Fe-0,4P	489,00 \pm 58,83	374,70 \pm 66,01	23,35 \pm 2,27	166,50 \pm 9,57
Fe-0,8P	360,90 \pm 80,69	360,90 \pm 80,69	0,42 \pm 0,21	207,25 \pm 11,47

Já para as ligas Fe-P, verifica-se que o aumento do fósforo de 0,4 para 0,8 % leva a uma diminuição no valor da resistência à ruptura e uma queda abrupta com relação ao alongamento à tração, de forma que para as ligas Fe-0,8P o valor de resistência ao escoamento foi praticamente o mesmo de ruptura.

Analisando as ligas Fe-7Ni, Fe-7Ni-0,4P, Fe-7Ni-0,8P, Fe-0,4P e Fe-0,8P do ponto de vista da dureza aparente, pode-se concluir que houve um efeito conjunto do níquel e do fósforo, no sentido de endurecer as ligas Fe-7Ni-0,4P e Fe-7Ni-0,8P. Os valores de dureza aparente alcançados por estas ligas ternárias estão acima dos valores encontrados para as respectivas ligas binárias das quais elas resultam, conforme visto na Tabela 6.35.

As microestruturas resultantes do processo de sinterização a 1250 °C para as ligas Fe-7Ni-0,4P e Fe-7Ni-0,6P estão apresentadas nas Figuras 6.77 e 6.78.

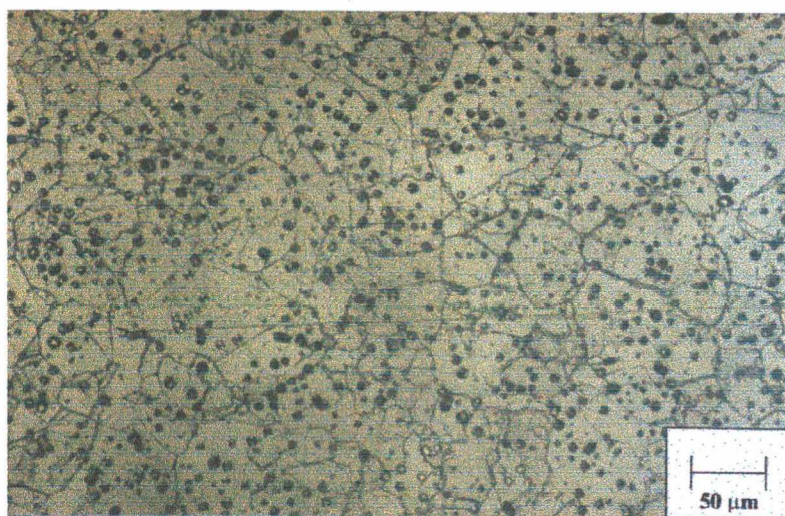


Figura 6.77 – Fe7Ni0,4P – 1250 °C (200x - MO).

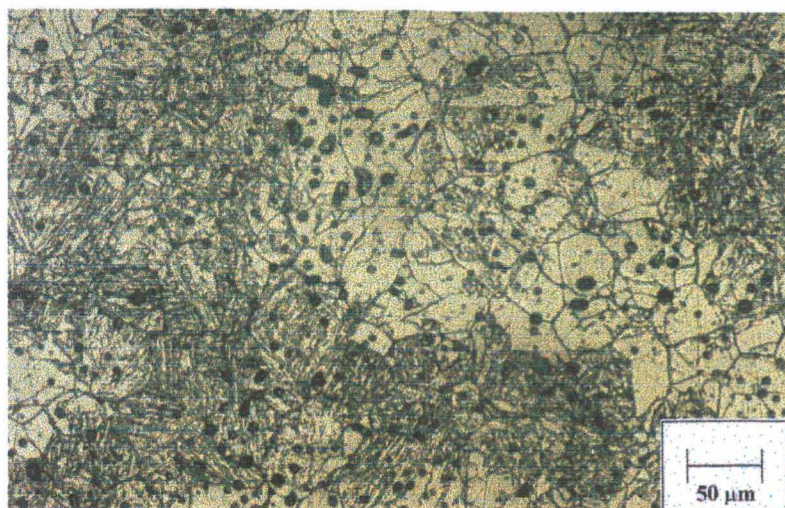


Figura 6.78 – Fe7Ni0,6P – 1250 °C (200x - MO).

Na Figura 6.78 é possível perceber novamente a presença de lamelas como aquelas encontradas para as ligas Fe-7Ni-0,6P (Figura 6.61) e Fe-7Ni-0,8P (Figura 6.63), oxidadas e sinterizadas a 1120 °C. A análise de microdureza para a liga Fe-7Ni-0,6P sinterizada a 1250 °C revelou um valor de $276,20 \text{ HV} \pm 10,66$ na região clara e $350,60 \text{ HV} \pm 25,34$ nas lamelas. A presença das lamelas também foi constatada na liga Fe-7Ni-0,8P e os valores de microdureza foram praticamente idênticos àqueles observados para liga Fe-7Ni-0,6P.

Nas Figuras 6.79 e 6.80 encontram-se as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura para as ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P sinterizadas a 1250 °C.

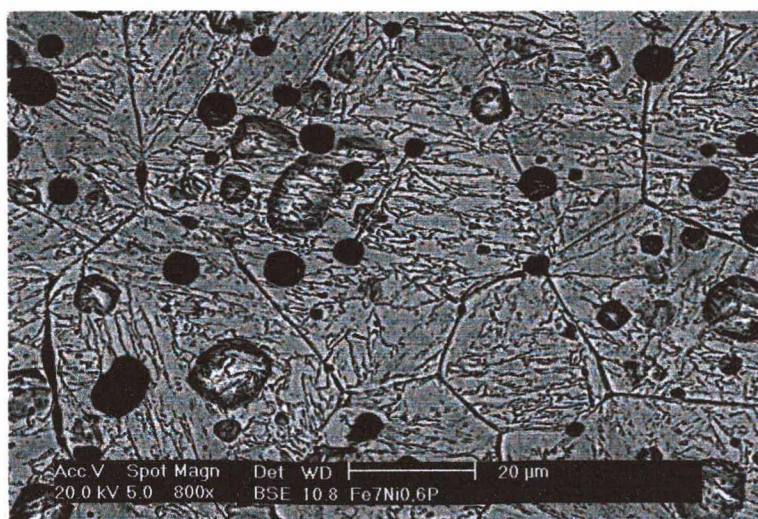


Figura 6.79 – Fe7Ni-0,6P – 1250 °C (800x - MEV).

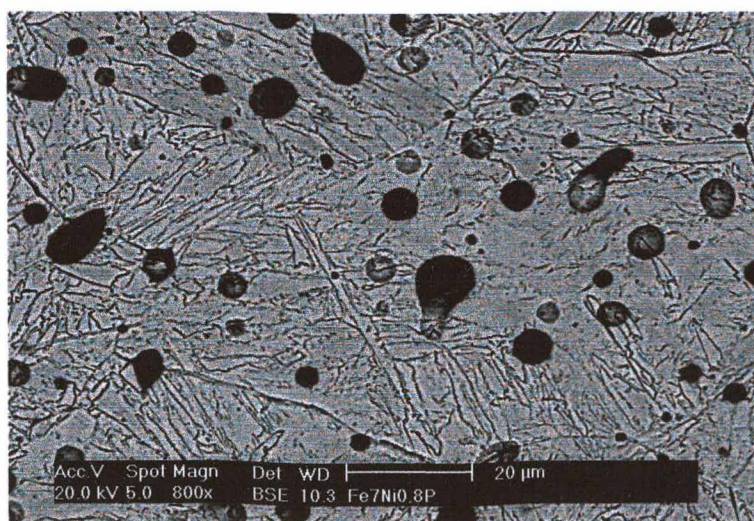


Figura 6.80 – Fe7Ni-0,8P – 1250 °C (800x - MEV).

O aparecimento das lamelas para teores acima de 0,4 % de fósforo nas amostras sinterizadas na condição industrial, mostra que a velocidade de resfriamento é um fator secundário na formação de martensita de níquel para as ligas Fe-Ni-P. Uma vez que o fósforo tenha difundido completamente para dentro do ferro, e na sinterização industrial essa condição é favorecida pelo longo tempo de ciclo empregado, o níquel é gradativamente expulso da matriz (para teores de fósforo acima de 0,4 %). Quando a amostra é resfriada para temperatura ambiente, mesmo com uma taxa de resfriamento baixa, as regiões austeníticas ricas em níquel passam diretamente para martensita cúbica, conforme visto nas Figuras 6.79 e 6.80.

7. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados a partir dos diversos experimentos realizados, permitem que sejam ressaltados diversos pontos conclusivos com relação às ligas estudadas e ao processo de moldagem de pós por injeção. São eles:

⇒ Altos teores de carbono residual são observados em ligas Fe-7Ni-P submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio para adições de fósforo acima de 0,2 %;

⇒ O carbono residual proveniente do ligante polimérico altera a cinética de sinterização, como comprovado através da difração de raios-X, análise microestrutural e ensaios dilatométricos;

⇒ O efeito do carbono na retração não é observado para sinterização abaixo de 980 °C em concordância com o resultado da análise térmica diferencial, que indica formação de fase líquida em torno de 975 °C;

⇒ A presença de carbono residual em altos teores para as ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P induz a formação de fosfetos de segunda fase nos contornos de grão destas ligas sinterizadas a 1120 °C, conforme observado através da microestrutura resultante;

⇒ A presença de fosfetos de alta dureza nos contornos de grãos provavelmente induz a formação de microtrincas, reduzindo consideravelmente a resistência mecânica das ligas submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio;

⇒ O grau de homogeneização alcançado durante a sinterização para componentes injetados está diretamente associado à temperatura de sinterização empregada;

⇒ O fósforo acelera a cinética de sinterização das ligas Fe-7Ni-P, o que pode ser comprovado quando se utilizam baixas temperaturas de sinterização e amostras livres de carbono;

- ⇒ Para as condições estudadas, a sinterização das ligas Fe-7Ni-P isentas de carbono ocorre sem a presença de fase líquida;
- ⇒ Ligas Fe-7Ni-P livres de carbono com teores de fósforo acima de 0,4 % apresentam uma microestrutura heterogênea contendo martensita cúbica, proveniente do efeito de difusão conjunta do níquel e fósforo;
- ⇒ Para as condições estudadas, a introdução do fósforo à liga Fe-7Ni implica no aumento da resistência a ruptura, resistência ao escoamento e dureza, com conseqüente queda no alongamento a tração;
- ⇒ A homogeneização das ligas Fe-7Ni-P acontece mais rapidamente dentro da região rica em fósforo, ficando as partículas de níquel isoladas e sua homogeneização só acontecendo a altas temperaturas de sinterização;
- ⇒ Em termos de condição industrial, a introdução do fósforo à liga Fe-7Ni praticamente não altera a densidade final dos componentes sinterizados.

8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O desenvolvimento desse trabalho permitiu a abertura de novos campos de pesquisa relacionados à sinterização de componentes injetados. Dessa forma, estão relacionadas abaixo algumas sugestões que possam nortear futuros trabalhos:

- ⇒ Introduzir o fósforo as ligas Fe-Ni através de portador de liga a base de níquel (Ni_3P) e estudar a evolução da sinterização;
- ⇒ Controlar o teor de carbono nas ligas Fe-Ni-P de forma que seja possível estabelecer a composição ideal e temperatura para obtenção da fase líquida;
- ⇒ Analisar o efeito da introdução do fósforo na liga Fe-Ni na resistência ao impacto dos componentes sinterizados;
- ⇒ Estudar a influência da introdução do fósforo sobre as propriedades corrosivas das ligas Fe-Ni sinterizadas;
- ⇒ Estudar a influência do formato e do tamanho de partícula do portador de liga Fe_3P sobre a remoção de ligante;
- ⇒ Introduzir na liga Fe-7Ni partículas do portador de liga Fe_3P com tamanho médio de $40\text{ }\mu\text{m}$ e analisar a influência sobre a cinética de sinterização e propriedades mecânicas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMOWICZ, J. Powder Injection Molding Design Possibilities. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 33, n. 6, p. 17-19, 1997.

ANGERMAN, H. H.; VAN DER BIEST, O. Low Temperature Debinding Kinetics of Two-Component Model Systems. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 29, n. 3, p. 239-259, 1993.

ANGERMAN, H. H.; VAN DER BIEST, O. Removal of Low Molecular Weight Components in Thermal Debinding of MIM Compacts. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 4, p. 445-452, 1994.

BAIN, E. C.; PAXTON, W. B. *Alloying Elements in Steel*. ASM, New York, 1966, 291p.

BERGQUIST, B. Property Variation in Sintered Steel: Design of Experiments. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 33, n. 2, p. 30-39, 1997.

BHAVE, P. Metal Injection Molding Standards Review. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 26, n. 3, p. 277-280, 1990.

BHAVE, P.; DORMON, W.; TEEL, D. Mechanical Properties of Injection Molded Iron-Nickel Alloys. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, v. 18, p. 333-349, 1988.

BOSE, A. The Technology and Commercial Status of Powder-Injection Molding. *JOM*, p. 26-30, august 1995.

CHAN, T. Y.; LIN, S. T. Injection Molding of Fe-Ni-P Composite Powders Prepared by Electroless Nickel Plating and the Magnetic Properties of the Sintered Alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 89-90, p. 165-170, 1999.

DEGOIX, C. N.; GRIFFO, A.; GERMAN, R. M. Optimization of Sintering Parameters of High-Strength Low Alloy Steels. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials – part 11*, Publication of Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, v. 3, p. 277-287, 1996.

EBENHÖCH, J. S.; KRUEGER, D. C. Typical Defects in PIM-Parts – and how they can be avoided. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Publication of Metal Powder Industries Federation, v. 5, part 19, p. 213-223, 1996.

EBENHÖCH, J.; WOHLFROM, H. Control Of Composition and Microstructure of Injection Molded Steel Parts Using Elemental Powders. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Publication of Metal Powder Industries Federation, part 6, p. 95-102, 1995.

ENGDAHL, P. Mechanical Properties and Microstructure of Phosphorus Alloyed Sintered Steel. *Proc. International Powder Metallurgy Conference*, Publication of Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, p. 655-665, 1988.

ESPER, F. J.; SONSINO, C. M. *Fatigue Design for PM Components. Manual for Design and Production Engineers*. Published by European Powder Metallurgy Association, Bellstone, Shrewsbury, 1994, 96p.

GERMAN, R. M. *Liquid Phase Sintering*. Ed. Plenum Press, New York, 1985, 240p.

GERMAN, R. M. *Powder Injection Molding*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1990, 521p.

GERMAN, R. M. Technological Barriers and Opportunities in Powder Injection Molding. *PMI*, v. 25, n. 4, p. 165-169, 1993.

GERMAN, R. M. *Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1994, second edition, 472p.

GERMAN, R. M. *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996, 550p.

GERMAN, R. M. The Scientific Status of Metal Powder Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 36, n. 3, p. 31-36, 2000.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1997, 413 p.

GERMAN, R. M.; CORNWALL, R. G. Worldwide Market and Technology for Powder Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 33, n. 4, p. 23-27, 1997a.

GERMAN, R. M.; CORNWALL, R. G. *The Powder Injection Molding Industry and Industry and Market Report*. Innovative Material Solutions, Inc., 1997b, 669 p.

GERMAN, R. M.; CORNWALL, R. G. Powder Injection Molding: Year 2000 Market and Industry Report. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 37, n. 1, p. 40-44, 2001.

GUMMESON, P. U. The Metal Injection Molding Opportunity – A Critical View. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 25, n. 3, p. 207-216, 1989.

HANSEN, M. *Constitution of Binary Alloys* - Prepared With the Cooperation of Kurt Anderko. McGraw-Hill Book Company, second edition, 1967, 1305p.

HANSON, A. D.; PERRUZZA, S. C. Optimizing Component Designs for Metal Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 36, n. 3, p. 37-42, 2000.

HARTWIG, T. *et al.* Powders for Metal Injection Molding. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, p. 1211-1216, 1998.

HAUCK, P. A. Powder Injection Molding: Current and Long Term Outlook. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 36, n. 3, p. 29-30, 2000.

- HENS, K. F.; LEE, D.; GERMAN, R. M. Processing Conditions and Tooling for Powder Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 2, p. 141-153, 1991.
- HO, Y. L.; LIN, S. T. Debinding Variables Affecting the Residual Carbon Content of Injection Molded Fe-2 pct Ni Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, p. 133-142, 1995.
- HU, S. C.; HWANG, K. S. Dilatometric Analysis of Thermal Debinding of Injection Moulded Iron Compacts. *Powder Metallurgy*, v. 43, n. 3, p. 239-244, 2000.
- HWANG, K. S.; HSIAO, M. Y. Mechanical Properties of Fe-Ni Injection Molded Parts Made From Composite Powders. *Proc. Powder Injection Molding Symp.92*, Publication of Metal Powders Industries Federation, Princeton, New Jersey, p. 53-66, 1992.
- HWANG, K. S.; HSIEH, Y. M. Comparative Study of Pore Structure Evolution During Solvent and Thermal Debinding of Powder Injection Molding. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, p. 245-253, 1996.
- HWANG, K. S.; SHIAU, M. Y. Effects of Nickel on the Sintering Behavior of Fe-Ni Compacts Made From Composite and Elemental Powders. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 27B, p. 203-211, 1996.
- HWANG, K. S.; TSOU, T. H. Thermal Debinding of Powder Injection Molded Parts: Observations and Mechanisms. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, p. 2775-2782, 1992.
- HWANG, K. S. *et al.* Methods to Enhance the Sintering of Powder Injection Molded Iron Compacts. *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress – Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, p. 257-260, 1993.
- JAMES, B. A. Liquid Phase Sintering in Ferrous Powder Metallurgy. *Powder Metallurgy*, v. 28, n. 3, p. 121-130, 1985.

JAMES, W. B. Recent Developments in Ferrous Powder Metallurgy Alloys. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 2, p. 157-162, 1994.

JAPKA, J. E. Iron Powder for Metal Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 2, p. 107-114, 1991.

JINUSHI, H., KYOGOKU, H., SHINOHARA, K. Behavior of Carbon and Oxygen During Sintering Process in Fe-Ni Alloy Compacts Made by Injection Molding. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials – Proceedings of the World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Publication of Metal Powder Industries Federation, part 19, p. 63-70, 1996.

KULKARNI, K. M. Factors Affecting Dimensional Precision of MIM Parts Under Production Conditions. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Publication of Metal Powder Industries Federation, v. 5, part 19, p. 157-170, 1996.

KULKARNI, K. M. Dimensional Precision of MIM Parts Under Production Conditions. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 33, n. 4, p. 29-41, 1997.

KULKARNI, K. M. Metal Powders and Feedstocks for Metal Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 36, n. 3, p. 43-52, 2000.

KYOGOKU, H. *et al.* Microstructures and Mechanical Properties of Sintered Fe-Ni Alloy Compacts by Injection Molding. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Publication of Metal Powder Industries Federation, v. 2, part 6, p. 215-227, 1995.

LEE, S. H. *et al.* Effects of Binder and Thermal Debinding Parameters on Residual Carbon in Injection Moulding of Nd(Fe,Co)B Powder. *Powder Metallurgy*, v. 42, n. 1, p. 41-44, 1999.

LENEL, F. V. *Powder Metallurgy – Principles and Applications*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1980, 589p.

LIN, S. T. *et al.* Some Variances on the Sintered Properties of Injection Molded Fe-2%Ni. *Proceedings of Powder Metallurgy Conference*, Publication of Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, p. 423-435, 1990.

LINDSKOG, P.; CARLSSON, A. Sintered Alloys Based on Sponge Iron Powder With Additions of Ferrophosphorus. *Powder Metallurgy International*, v. 4, n. 1, p. 39-43, 1972.

LINDSKOG, P.; TENGZELIUS, J.; KVIST, S. A. Phosphorus as an Alloying Element in Ferrous P/M. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Plenum Press, New York, v. 10, p. 97-128, 1977.

MERHAR, J. R. A Personal Perspective on Metal Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 2, p. 105-106, 1991.

Metals Handbook, *Metallography, Structures and Phase Diagram*, v. 8, Eighth edition, ASM Handbook Committee, American Society for Metals, 1973, 466p.

Metals Handbook, *Powder Metallurgy*, v. 7, Ninth edition, ASM Handbook Committee, American Society for Metals, p. 315-316, 1984.

Metallographic Handbook Ferrous Powder Metallurgy, Hoeganaes Corporation, part B, p. 6, 1995.

MIURA, H.; TOKUNAGA, Y. The Effect of Phosphorus Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts. *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, v. 21, n. 4, p. 269-281, 1985.

MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G.; CANTERI, R. Heat Treatment and Mechanical Behavior of Sintered Fe-C-P Steels. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 3, p. 283-291, 1994.

NAKAMURA, M.; TSUYA, K. Effect of Heat Treatment on Structure and Mechanical Properties of Sintered Fe-Ni Alloys. *Powder Metallurgy*, v. 26, n. 3, p. 149-154, 1983.

PIECZONKA, T.; KAYSSER, W. A.; PETZOW, G. Transient Liquid Phase Sintering of Fe-Cu-Ti Compacts. *Journal of Materials Processing Technology*, p. 21-24, 1999.

Powder Diffraction File Search Manual for Common Phases Inorganic and Organic. Published by JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A., 1981.

Powder Metallurgy Design Manual. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1995, 144 p.

RAGHAVAN, V. *The Fe-Ni-P (Iron-Nickel-Phosphorus) System. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys*. The Indian Institute of Metals, Calcutta, India, (3), p. 121-137, 1988.

RAMAN, R.; SLIKE III, W.; GERMAN, R. M. Experimental Evaluation of the Mixing Process for the Preparation of Feedstock for Powder Injection Molding. *Ceramic Engineering Science Proc.*, v. 14, n. 11-12, p. 166-186, 1993.

ROETENBERG, K. S. *et al.* Optimization of the Mixing Process for Powder Injection Molding. *Proc. Powder Injection Molding Symp. 92*, Published by Metal Powder Industries Federation, p. 119-130, 1992.

SHACKELFORD, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. Ed. Prentice-Hall, Inc., Fifth edition, New Jersey, 1999, p. 190.

SHIVASHANKAR, T. S.; GERMAN, R. M. Effective Length Scale for Predicting Solvent-Debinding Times of Components Produced by Powder Injection Molding. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 5, p. 1146-1152, 1999.

Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1998.

SUPATI, R. *et al.* Mixing and Characterization of Feedstock for Powder Injection Molding. *Materials Letters*, v. 46, p. 109-114, 2000.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. *Introduction to Powder Metallurgy*. The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, London, 1993, 332p.

TOMLIN, T. A. Metal Injection Molding: Medical Applications. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 36, n. 3, p. 53-57, 2000.

ZHANG, H. *et al.* Enhanced Sintering of Injection Molded Iron Alloyed With Mo, B, Ni and P. *Proc. Powder Metallurgy Conference*, Metal Powders Industries Federation, p. 483-495, 1990c.

ZHANG, H.; GERMAN, R. M. The Role of Nickel in Powder Injection Molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 3, p. 249-254, 1991.

ZHANG, H.; GERMAN, R. M. Homogenization and Microstructures Effects on the Properties of Injection Molded Fe-2Ni Steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, p. 377-382, 1992.

ZHANG, H. *et al.* Wick Debinding Distortion of Injection Molded Powder Compacts. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 26, n. 3, p. 217-230, 1990a.

ZHANG, H. *et al.* Sintering Temperature and the Mechanical Properties of Injection Molded Fe-2Ni Steel. *pmi*, v. 22, n. 6, p. 15-18, 1990b.